

Beiträge zur 1.2-Verschiebung
organischer Substituenten
vom Bor zum Kohlenstoff

von

Georg Günther

aus Adelsried/Augsburg

*Diss
Erlangen*

Beiträge zur 1.2-Verschiebung organischer Substituenten vom Bor zum Kohlenstoff

**Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg**

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Georg Günther

aus Adelsried/Augsburg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 20.3.1985

Vorsitzender der

Promotionskommission: Professor Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatte: Professor Dr. H.-J. Bestmann

Zweitberichterstatte: Professor Dr. G. Hesse

Allen Angehörigen des Instituts für Organische Chemie danke
ich für die gute Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Allgemeiner Teil	
2.1. Methoden zur Darstellung von Monoalkylboranen	3
2.2. Methoden zur Darstellung von Dialkylboranen	7
2.3. Methoden zur Darstellung von Trialkylboranen	10
2.4. Methoden zur Darstellung von Carbinolen mit 2 verschiedenen Resten	17
2.5. Methoden zur Darstellung von Carbinolen mit 3 verschiedenen Resten	22
2.6. Methoden zur Überführung von Trialkylboranen in Carbinole	29
2.7. Umlagerungen an Ylid-Boranaddukten	33
3. Spezieller Teil	
3.1. Darstellung der Phosphoniumsalze	36
3.2. Darstellung der Alkylidentriphenylphosphorane	37
3.3. Darstellung einer $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung	38
3.4. Darstellung der Alkylidentriphenyl- phosphoran-Boranaddukte	39
3.4.1. Spektroskopische Daten der Alkylidentri- phenylphosphoran-Boranaddukte	41
3.5. Darstellung der Monoalkylboran-Triphenyl- phosphanaddukte	53
3.5.1. Spektroskopische Daten der Monoalkylboran- Triphenylphosphanaddukte	54

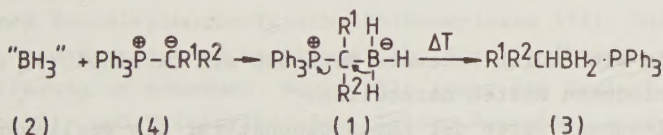
	Seite
3.6. Darstellung der Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte	56
3.6.1. Spektroskopische Daten der Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte	59
3.7. Darstellung von tertiären Carbinolen mit 3 verschiedenen Resten	66
3.7.1. Diskussion der Ergebnisse	74
3.7.2. Spektroskopische Daten der Carbinole	75
3.8. Versuche, die Umlagerung der Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukte und der Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte bei Raumtemperatur zu induzieren	76
4. Experimenteller Teil	
4.1. Allgemeines	86
4.2. Darstellung der Phosphoniumsalze	87
4.3. Darstellung der Alkylidentriphenylphosphorane	88
4.4. Darstellung der Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukte	88
4.5. Darstellung einer $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung	91
4.6. Darstellung der Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte	93
4.7. Darstellung der Carbinole	98
5. Zusammenfassung	110
6. Literaturverzeichnis	113

1. Einleitung

Eine Problemstellung in der organischen Chemie ist die Synthese von Trialkylboranen mit drei verschiedenen Resten. Trialkylborane mit drei gleichen Resten sind problemlos und schnell darzustellen. Trialkylborane mit zwei verschiedenen Resten erfordern einen größeren Aufwand und es müssen Einschränkungen hinsichtlich der Anwendungsbreite der Synthesen in Kauf genommen werden. Dies gilt genauso für Trialkylborane mit drei verschiedenen Resten.

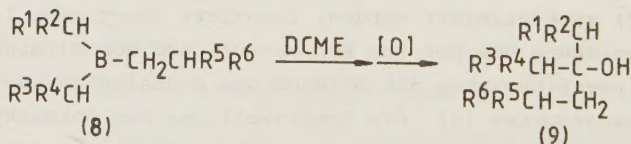
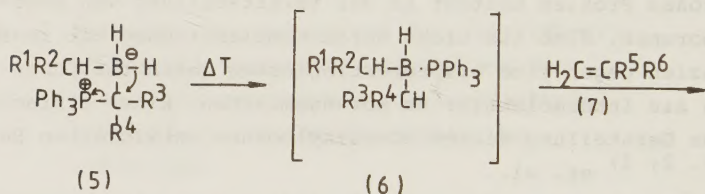
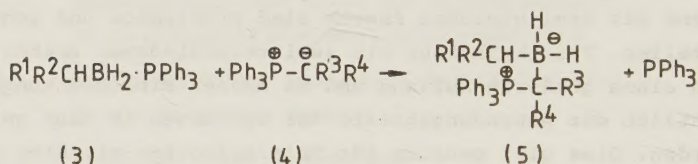
Ein großes Problem besteht in der Bereitstellung von Monoalkylboranen. Sind sie nicht durch Komplexbildung mit inerten Reagenzien gegen eine Disproportionierung geschützt, dann reagieren sie intermolekular zu Borangemischen. Einen einfachen Weg zur Darstellung dieser Monoalkylborane entwickelten Bestmann ^{1, 2, 3}) et. al..

Die thermische Behandlung von Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukten (1), die aus Alkylidentriphenylphosphoranen (4) und "BH₃" (2) synthetisiert werden, induziert durch eine 1.2-Hydrid-Verschiebung vom Bor zum Kohlenstoff und der Eliminierung von Triphenylphosphan die Bildung des Monoalkylboran-Triphenylphosphanadduktes (3). Die Komplexbildung des Monoalkylborans mit dem Triphenylphosphan, die unmittelbar nach der Umlagerung erfolgt, verhindert die Disproportionierung.



Dieses Addukt sollte mit einem weiteren Alkylidentriphenylphosphoran (4) zu einem Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukt (5) reagieren, durch thermische Behandlung umlagern zum Dialkylboran-Triphenylphosphanaddukt (6) und dieses

ein Olefin (7) hydroborieren zum Trialkylboran (8) mit drei verschiedenen Resten.



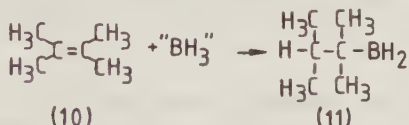
Daraus ließe sich durch bekannte Methoden ein Carbinol (9) mit drei verschiedenen Resten darstellen.

Diese Überlegungen waren der Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit. Es werden dabei die Stufen der Monoalkylborane, Dialkylborane und Trialkylborane durchlaufen, es kommen Umlagerungen an Ylid-(alkyl) boranen und die Derivatisierung der Trialkylborane zu den Carbinolen vor. Deshalb sollen am Anfang des allgemeinen Teils die bisher bekannten Methoden zur Synthese derartiger Verbindungen und die Umlagerung von Ylid-(alkyl)-boranen kurz beschrieben werden.

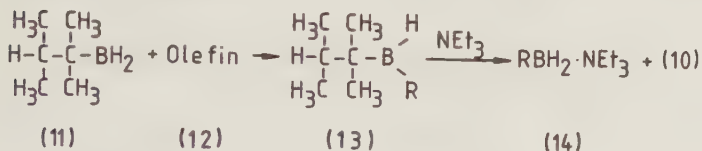
2. Allgemeiner Teil

2.1. Methoden zur Darstellung von Monoalkylboranen

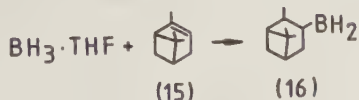
Eine Methode, Monoalkylborane zu erhalten, geht vom 2.3-Dimethylbuten-(2) (10) aus. Durch eine 1:1-Umsetzung mit "BH₃" synthetisiert man Monothexylboran (11) ⁴⁻⁸).



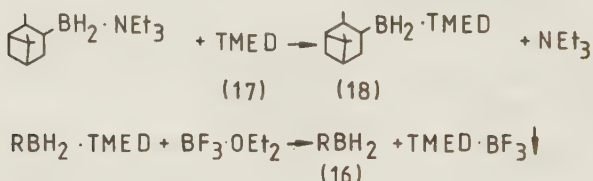
Gibt man bei tiefer Temperatur 1 Mol Olefin (12) zu, so bildet sich ein Thexyl-monoalkylboran (13) ⁴⁻⁸).



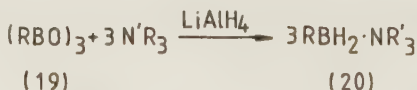
Die Addition von Triethylamin bewirkt bei erhöhter Temperatur die Abspaltung des 2.3-Dimethylbuten-(2) (10) und die Bildung eines Monoalkylboran-Triethylaminkomplexes (14). Bis auf wenige Ausnahmen ist es nicht möglich, Monoalkylborane durch Hydroborierung zu bekommen. Man erhält immer ein Gemisch von BH₃, Mono-Di- und Trialkylboranen. Solche Ausnahmen sind z.B. das Thexylboran (11) und (IPC) BH₂ (16). Es bildet sich durch die Reaktion von einem Mol BH₃·THF mit einem Mol α-Pinen (15) nach 96 h Reaktionszeit ⁹⁾.



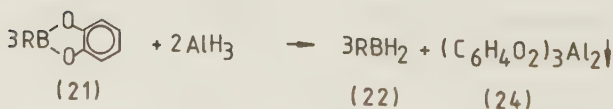
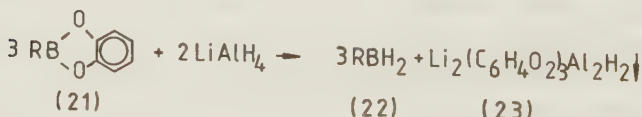
Die Stabilisierung von Monoalkylboranen gelingt mit Basen wie N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (17). Hierbei können kristalline Addukte (18) erhalten werden. Mit Hilfe von BF₃-Diethyletherat werden die Monoalkylborane (16) wieder in Freiheit gesetzt ¹⁰⁻¹²).



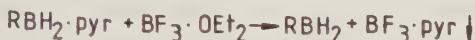
Ein völlig anderer Weg wird beschritten, wenn man Trialkylboroxine (19) mit Lithiumalanat in Gegenwart von Trialkylaminen umsetzt. Man erhält Monoalkylboran-Trialkylaminkomplexe (20) ¹³).



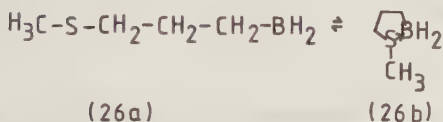
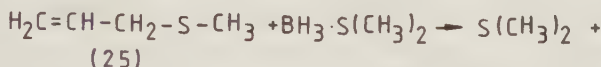
Ähnlich ist das Vorgehen bei der Reduktion von B-Alkyl-catecholboranen (21) mit Lithiumalanat oder mit AlH₃ ¹⁴).



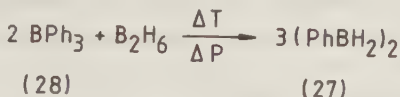
In beiden Fällen entsteht neben dem Monoalkylboran (22) als Reaktionsprodukt ein Niederschlag (23) oder (24), der abfiltriert werden kann. Die Monoalkylborane (22) müssen stabilisiert werden. Verwendet man dazu Pyridin, dann läßt sich dieses leicht mit BF_3 -Diethyletherat wieder abtrennen und das freie Boran steht zur Verfügung.



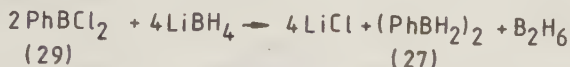
Die stabilisierende Base kann auch im Alkylteil des Borans selbst liegen. So bildet sich aus Allyl-methyl-sulfid (25) und BH_3 · Dimethylsulfid das 3-(Methylthio)-propyl-boran (26). Dieses liegt in einem Gleichgewicht zwischen (26a) und (26b) vor¹⁵⁾.



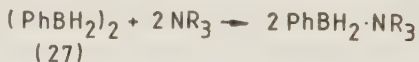
Eine Methode, Bis-monophenylboran (27) darzustellen, besteht in der Umsetzung von Triphenylboran (28) und Diboran bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck¹⁶⁾.



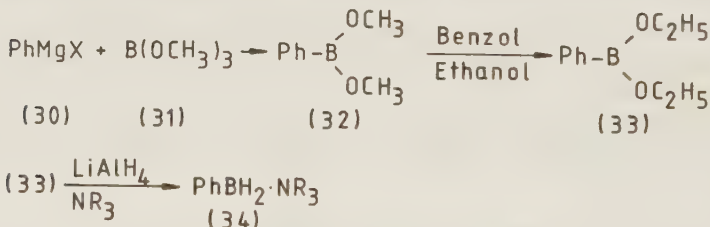
Die Verbindung läßt sich ebenso erhalten durch die Reaktion von Phenyldichlorboran (29) mit Lithiumboranat¹⁷⁾.



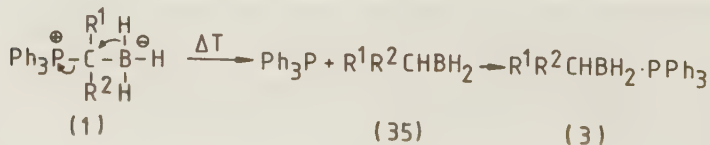
Das Dimere (27) wird mit Trialkylaminen zum Monophenylboran-Trialkylamin-Komplex derivatisiert ¹⁶⁾.



Ein anderer Weg geht von der Phenylgrignardverbindung (30) aus. Mit Trimethylborsäure (31) entsteht der Phenyldimethylborsäure-ester (32), der durch Kochen in Benzol/Ethanol zum Diethylester (33) derivatisiert wird. Die Reduktion mit Lithiumalanat in Gegenwart einer Trialkylaminbase liefert den Komplex (34) ¹⁷⁾.

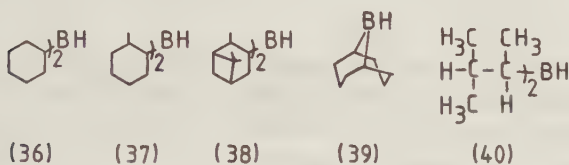


Die einfachste und eleganteste Methode zur Darstellung von Monoalkylboranen wurde von Bestmann et al. entwickelt. Sie fanden, daß Alkyldientriphenylphosphoran-Boranaddukte (1) in der Hitze umlagern. Dies geschieht durch eine 1.2-Hydridverschiebung vom Bor zum Kohlenstoff und den gleichzeitigen Austritt von Triphenylphosphan. Das gebildete Monoalkylboran (35) rekombiniert mit dem Triphenylphosphan zum Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukt (3). Diese Reaktion wird in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung kommen ^{1, 2, 3)}.

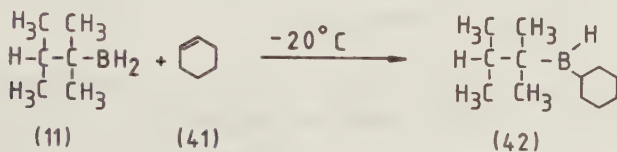


2.2. Methoden zur Darstellung von Dialkylboranen

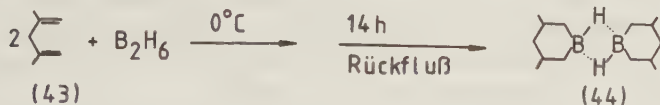
Einige Dialkylborane lassen sich durch die Umsetzung von Olefin und "BH₃" im Verhältnis 2:1 gewinnen. Es sind Verbindungen, die sterisch so gehindert sind, daß sie mit weiteren, sterisch gehinderten Olefinen nicht mehr reagieren wie (36) - (40) ¹⁸⁾.



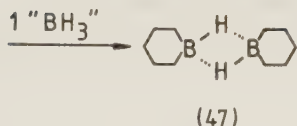
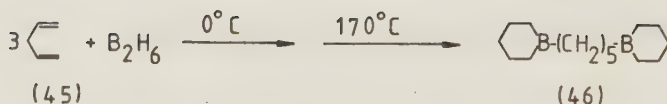
Thexylboran (11) entsteht durch Monohydroborierung von 2.3-Dimethylbuten-(2). Ein weiteres Molekül dieses Olefins wird nur dann addiert, wenn es im 16-fachen Überschuß vorliegt. Anders liegt der Fall, wenn man ein sterisch weniger gehindertes Olefin (41) bei tiefer Temperatur zugibt. Man erhält dann z.B. (42) ⁷⁾.



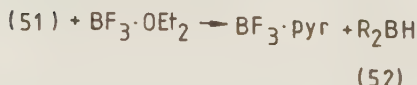
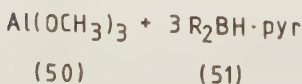
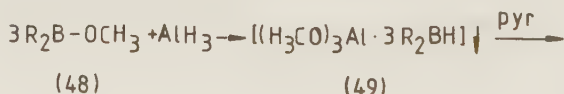
Die Hydroborierung von Dienen (43) führt unter speziellen Reaktionsbedingungen ebenfalls zu Dialkylboranen (44) ¹⁹⁻²⁰⁾.



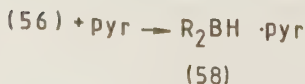
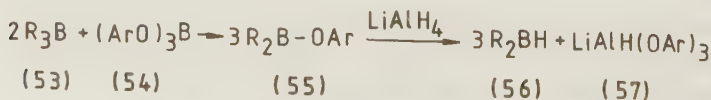
In einer modifizierten Reaktionsfolge gibt man zuerst das Dien (45) und "BH₃" im Verhältnis 3:2 zusammen. Unter bestimmten Bedingungen bildet sich das Boran (46). Dieses reagiert mit einem weiteren Mol "BH₃" zum Dialkylboran (47) ²¹⁾.



Ein völlig anderer Weg geht von den Dialkylborsäureestern (48) aus. Durch Umsetzung mit Aluminiumhydrid bildet sich ein schwerlöslicher Komplex (49). Die Einwirkung von Pyridin spaltet den Komplex auf in Trimethoxyaluminium (50) und den Dialkylboran-Pyridin-Komplex (51). Aus diesem kann das Pyridin mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Diethylether}$ als $\text{BF}_3 \cdot \text{Pyridin}$ -Komplex entfernt und das Dialkylboran (52) in Freiheit gesetzt werden ²²⁾.

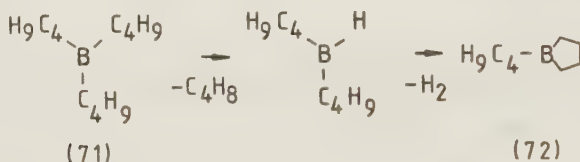


Ein ähnlicher Weg geht von Trialkylboranen (53) und Triphenoxyboranen (54) aus. Es bildet sich ein Dialkylphenoxyboran (55), das durch Lithiumalanat zum Dialkylboran (56) und Lithium-triphenoxy-hydridoaluminat (57) reduziert wird. (56) stabilisiert man mit Pyridin zum Komplex (58) ²³⁾.



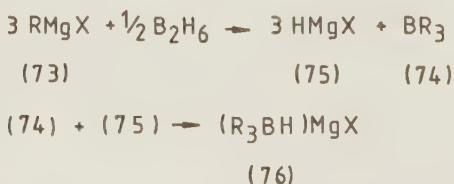
2.3. Methoden zur Darstellung von Trialkylboranen

Trialkylborane mit langen und mittleren Alkylgruppen ergeben unter pyrolytischen Bedingungen monocyclische und bicyclische Borverbindungen. So erhält man aus Tributylboran (71) bei etwa 300°C nach Abspaltung von Buten und Wasserstoff B-Butyl-boracyclopentan (72) ²⁶⁻³³⁾

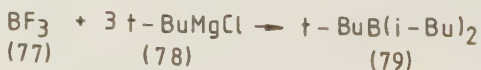


als Isomerengemisch. Mit steigender Kettenlänge nimmt die Zahl der Isomeren stark zu, so daß die Anwendungsbreite der dehydrierenden Cyclisierung Grenzen besitzt.

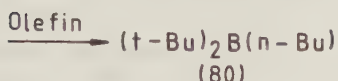
Durch die Umsetzung von Diboran mit Grignardverbindungen (73) läßt sich kein Trialkylboran (74) gewinnen. Es reagiert vielmehr mit dem ebenfalls gebildeten Magnesiumhydridhalogenid (75) zu einer Reihe von Boranat-Spezies wie (76) ³⁴⁾.



Geht man statt von Diboran von Borhalogeniden wie (77) aus und setzt diese mit Grignardverbindungen (78) um, gelangt man zu Trialkylboranen (79). In (79) ist eine der drei tert.-Butylgruppen nicht zu einer i-Butylgruppe isomerisiert ³⁵⁻³⁷⁾.



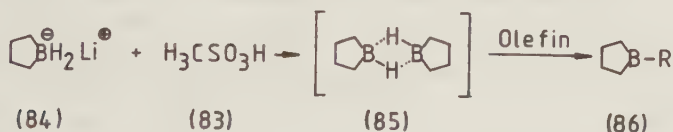
Setzt man nur 2 Mol (78) ein und ein Mol Olefin, kann man (80) erhalten.



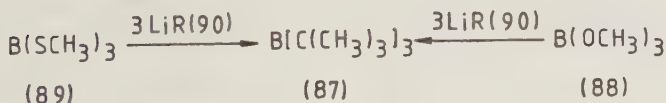
Die Umsetzung von 9-BBN mit Lithium-dialkylcupraten (81) führt unter Abscheidung von elementarem Kupfer und Lithium zum B-R-9-BBN (82) ³⁸⁾.



Methansulfonsäure (83) reagiert mit Lithium-tetramethylenboranat (84) zum Bis-borolan (85). Geschieht dies in Gegenwart eines Olefins, dann geht die Reaktion weiter zum Trialkylboran (86) ³⁹⁾.



Das sterisch stark gehinderte Trialkylboran Tris-(t-butyl)-boran (87) ist durch Alkylierung von B (OCH₃) (88) oder B (SCH₃) (89) mit Alkylolithiumverbindungen (90) zugänglich ⁴⁰⁾.

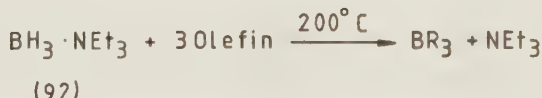


Die direkte Umsetzung von Diboran mit 3 Mol Olefin führt zum Trialkylboran (91) ⁴¹⁻⁴²).



Man kann das "BH₃" auch in situ durch die Reaktion zwischen NaBH₄ und Lewis-Säuren wie AlCl₃ ⁴³) oder BF₃ ⁴⁴) erzeugen.

Statt "BH₃" als Gas, als THF- ⁴⁵) oder als Dimethylsulfid- ⁴⁶) Komplex einzusetzen, kann es auch in Form des BH₃·Triethylamin-Adduktes (92) bei 200°C für Hydroborierungen verwendet werden ⁴⁷⁻⁴⁸).



Ebenso ist das BH₃·Triphenylphosphanaddukt (93) mit 3 Mol Olefin zum Trialkylboran umsetzbar, wenn Methyljodid (94), welches das Triphenylphosphan als Methyltriphenylphosphoniumjodid (95) ausfällt, im Überschuß anwesend ist ⁴⁹).

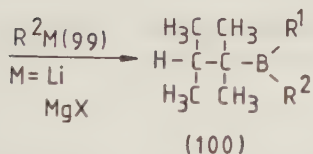
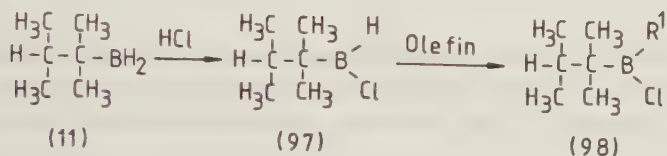


Das stabile Thexylboran (11) hydroboriert 2 Mol Olefin zum Trialkylboran (96) ^{7, 8}).



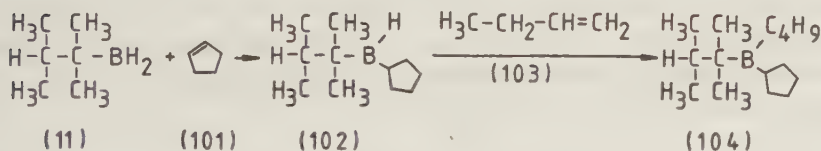
Die Reaktion geht auch mit Acetylenen. Sie führt dann zu Vinylboranen, mit terminalen Dienen bilden sich cyclische Borane.

Setzt man Thexylboran (11) mit einer äquivalenten Menge an HCl um, entwickeln sich Wasserstoff und das Thexylchloroboran (97). Dieses läßt sich mit einem Olefin in das Thexylalkylchloroboran (98) überführen.



Die Einwirkung von 1 Mol einer primären Organolithium- oder Grignardverbindung (99) führt zur Bildung des Trialkylborans (100) 50).

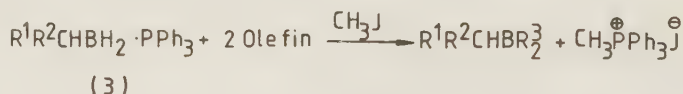
Reagiert das Thexylboran (11) mit einem sterisch gehinderten Olefin (101), dann kann sich ein Dialkylboran (102) bilden. Dieses kann dann mit einem nicht gehinderten Olefin (103) zum total gemischten Trialkylboran (104) derivatisiert werden 7).



Auch Monoalkylboran-Komplexe können zur Synthese von Trialkylboranen genutzt werden. Reagiert Trimethylamin · t-Butylboran (105) mit Olefinen, dann erhält man t-Butyl-dialkylborane (106) und die Abspaltung des Trimethylamins⁵¹⁾.



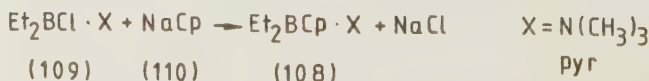
Eine weitere Methode besteht in der Umsetzung von Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukten (3) mit Olefinen. Das Triphenylphosphan wird als Methyltriphenylphosphoniumjodid abgetrennt^{1, 2, 3)}.



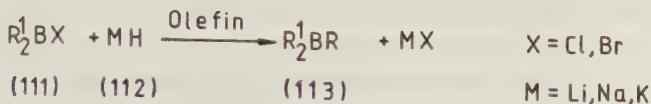
Die Hydroborierung von Dialkylboranen setzt im allgemeinen die Existenz von stabilen Dialkylboranen voraus. So lassen sich z.B. Disiamylboran (40)⁵²⁾, Diisopinocampheylboran (38)⁵³⁾ genauso wie 9-BBN (39)⁵⁴⁾ mit einem Olefin zum Trialkylboran (107) hydroborieren.



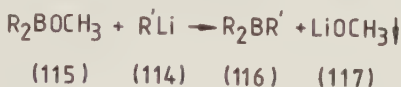
Cyclopentadiendialkylboran-Aminaddukte (108) lassen sich durch Umsetzung von Diethylchlorboran-Aminaddukten (109) mit Natriumcyclopentadienid (110) erhalten. Versucht man die Reaktion ohne die Anwesenheit eines tertiärenamins, dann erhält man eine Fülle unübersichtlicher Produkte⁵⁵⁾.



Dialkylbromborane (111) können in Gegenwart eines Olefins mit Metallhydriden (112) zu Dialkylboranen reduziert werden, die das Olefin sofort zum Trialkylboran (113) hydroborieren ^{56, 57}.



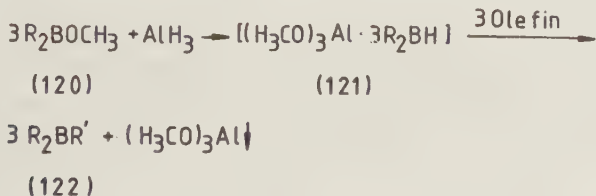
Die Reaktion von Organolithiumreagenzien (114) mit Methyl-dialkylboronaten (115) in KW-Lösungsmitteln führt zur Bildung der entsprechenden gemischten Trialkylborane (116). Dabei fällt Lithiummethanolat (117) aus ⁵⁸.



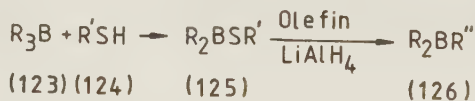
Die Behandlung von B-methoxy-dialkylboranen (118) mit Lithiumalanat in Gegenwart eines Olefins führt zu teilweise gemischten Trialkylboranen (119) ⁵⁹.



Ganz ähnlich verläuft die Reaktion zwischen B-methoxy-dialkylboranen (120) und AlH_3 . Es fällt zuerst ein Niederschlag (121) aus, der das Dialkylboran enthält. Dieses ist in der Lage, mit einem Olefin ein Trialkylboran (122) zu bilden ²².



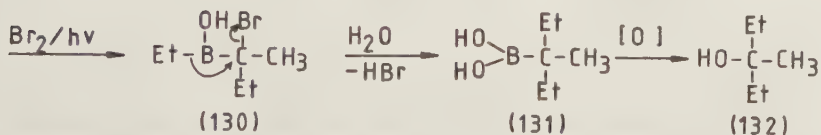
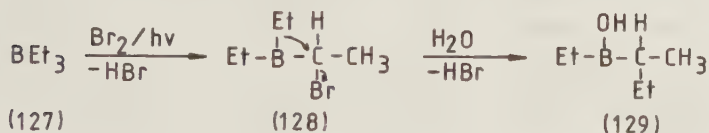
Setzt man ein Trialkylboran (123) mit Ethan- oder Butanthiol (124) um, entsteht ein Dialkylthioboran (125). Wird dieses in Gegenwart eines Olefins mit Lithiumalanat behandelt, dann wird die Thiolgruppe reduziert und das Dialkylboran hydroboriert das Olefin zum Trialkylboran (126) ⁶⁰).



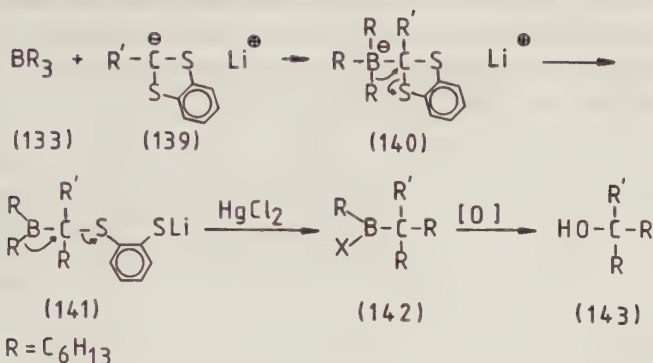
2.4. Methoden zur Darstellung von Carbinolen mit 2 verschiedenen Resten

Im Prinzip läßt sich jedes Trialkylboran in ein Carbinol überführen. Soweit die Synthese der dazu nötigen Borane schon beschrieben worden ist und die Derivatisierung nach einer der B-C-Austauschmethoden, die später beschrieben werden, erfolgt, werden diese Verfahren an dieser Stelle nicht mehr erwähnt. Statt dessen sollen in diesem Kapitel einige Möglichkeiten der Herstellung von Carbinolen mit zwei verschiedenen Resten aufgeführt werden, die meistens von Trialkylboranen mit drei gleichen Resten ausgehen.

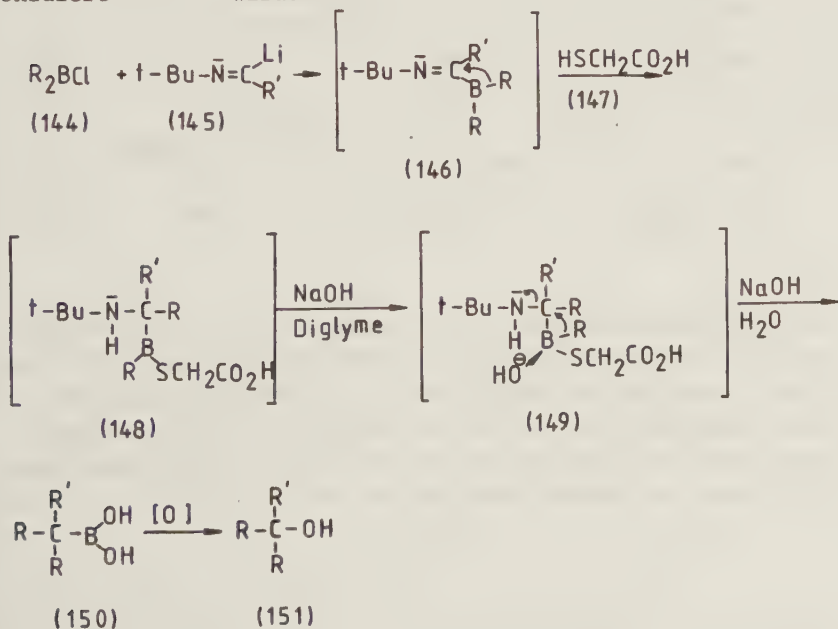
Trialkylborane geben mit Brom und Wasser unter Lichteinfluß α -Bromorganoborane. Z.B. bildet Triethylboran (127) die Verbindung (128). Durch Einwirkung von Wasser wandert ein Alkylrest vom Bor zum bromierten Kohlenstoff unter gleichzeitiger Bromabspaltung und Neubildung einer B-OH Bindung zu (129). Erneute Brom/Lichteinwirkung führt zu (130), die Reaktion mit Wasser zu (131). Nach alkalischer Oxidation von (131) liegt das Carbinol (132) vor ⁶¹⁾.



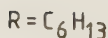
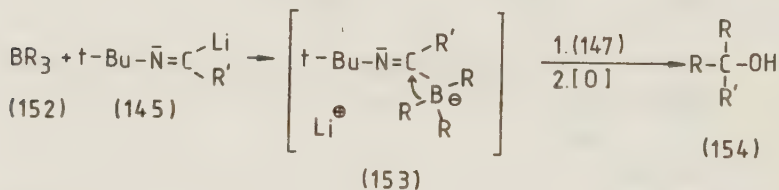
Wichtig für diese Reaktionsfolge ist, daß die H/Br-Substitution bevorzugt am höhersubstituierten Kohlenstoffatom stattfindet. So bildet sich aus (129) die Verbindung (130), Substitution am



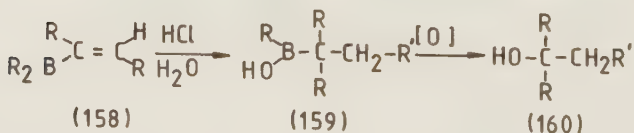
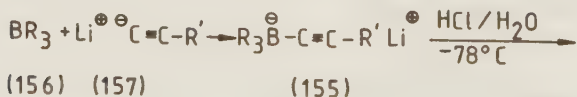
In einem ähnlichen Verfahren werden Dialkylchloroborane (144) mit Lithium-aldiminen (145) umgesetzt. Es bildet sich das Boran (146), bei dem Thioglykolsäure (147) die Wanderung eines Alkylrestes vom Bor zum Kohlenstoff zu (148) induziert. Bei thermischer Behandlung von (148) in Diglyme/NaOH findet eine nochmalige Wanderung statt zu (149) und nach alkalischer Hydrolyse liegt das Borsäurederivat (150) vor, das zum Carbinol (151) oxidiert ^{66, 67} wird.



Geht man von einem Trialkylboran wie (152) aus und setzt dieses mit (145) um, dann erhält man die Verbindung (153), die nach Zugabe von Thioglykolsäure (147) und alkalischer Oxidation den Alkohol (154) liefert ⁶⁶⁾.

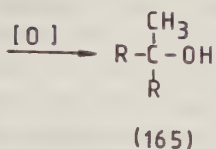
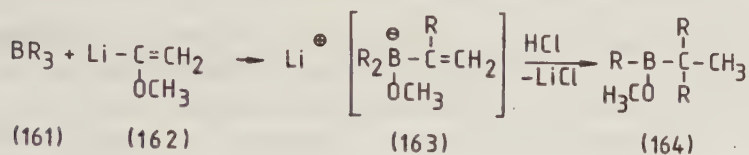


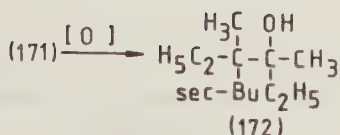
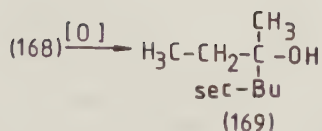
Die Protonierung von Lithiummalkynyltrialkylboraten (155), aus Bortrialkylen (156) und Monolithiumacetylenen (157), ergibt die Vinylborane (158). Diese liefern durch weitere Protonierung und Hydrolyse die Borsäurederivate (159), die zu den Carbinolen (160) oxidiert werden ⁶⁸⁾.



Ein ähnlicher Weg wird bei der Umsetzung von Trialkylboranen (161) mit α -Methoxyvinyllithium (162) beschritten. (161) und (162) reagieren zum Addukt (163), in welchem ein Alkylrest aus (161) und die Methoxygruppe aus (162) die Plätze getauscht haben. Es liegt dann ein Lithium-dialkylalkoxyvinylborat-Salz (163) vor. Die Protonierung mit HCl an der Vinylgruppe bewirkt

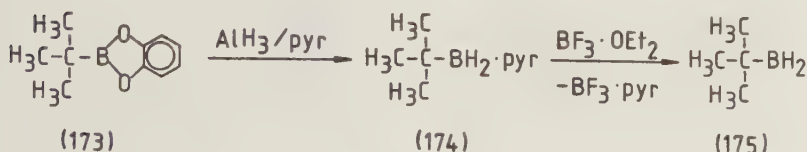
die Wanderung eines zweiten Alkylrestes zu (164), das durch Oxidation in das Carbinol (165) umgewandelt wird ⁶⁹⁾.

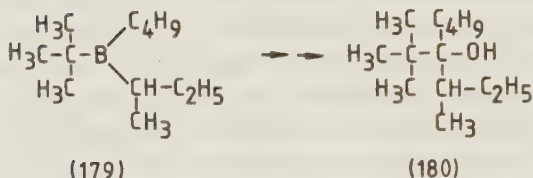
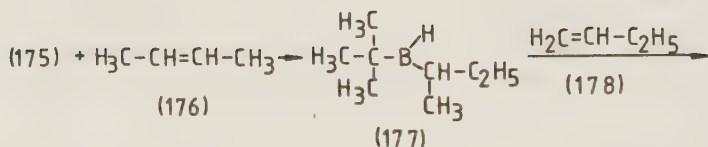




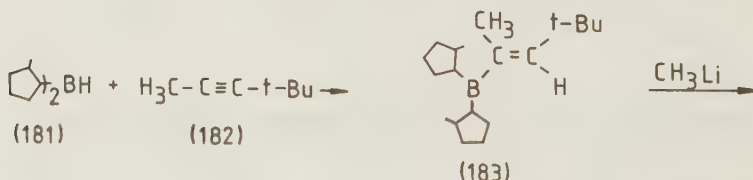
Bei dieser Synthese entsteht HBr sowohl bei der radikalischen Bildung der α -Bromoorganoborane aus den Bortrialkylen und Brom als auch bei der Alkylgruppenwanderung vom Bor zum Kohlenstoff mit der Eliminierung von Bromid und der Bildung der Dialkylborsäure. Das Wasserstoffatom stammt aus dem Wassermolekül, dessen Hydroxidteil jetzt am Bor gebunden ist. Dieser Bromwasserstoff kann genutzt werden, um aus N-Bromsuccinimid oder Natriumbromat Brom freizusetzen und eine Polybromierung zu vermeiden. Statt der Trialkylborane können auch Dialkylborsäuren oder Dialkylbromborane mit sekundären Alkylgruppen eingesetzt werden ^{62, 63, 70}).

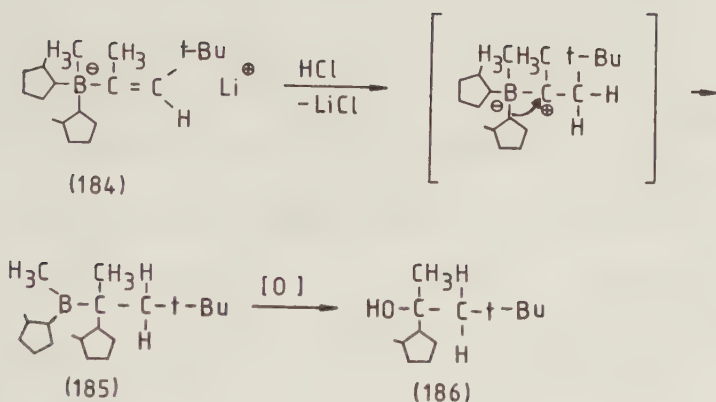
Ein anderer Syntheseweg geht von den o-Phenylen-t-butylborsäureestern (173) aus. Durch Einwirkung von AlH_3 /Pyridin entsteht der Monoalkylboran-Pyridin-Komplex (174). Aus diesem wird das Pyridin mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Diethylether}$ als $\text{BF}_3 \cdot \text{Pyridin}$ -Komplex entfernt und das freie Monoalkylboran (175) mit einem sterisch anspruchsvollen Olefin (176) zum Dialkylboran (177) umgesetzt. Die Hydroborierung mit einem sterisch ungehinderten Olefin (178) ergibt ein Trialkylboran (179) mit drei verschiedenen Resten, das zum Carbinol (180) derivatisiert wird ⁷¹).



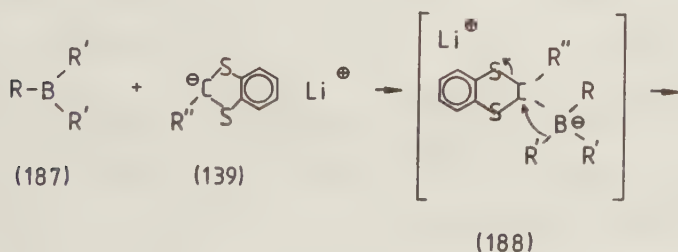


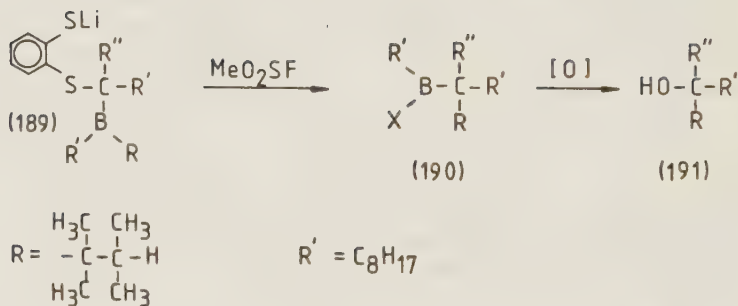
Bei der Umsetzung von Dialkylboranen wie Bis(trans-2-methylcyclopentyl)boran (181) mit nicht terminalen Alkinen wie 4.4-Dimethyl-2-pentin (182) entsteht ein Vinylboran (183). Dieses bildet mit Methyllithium das Salz (184), welches durch HCl eine Alkylgruppenwanderung vom Bor zum Kohlenstoff erfährt von (184) zu (185). Durch anschließende Oxidation wird der Alkohol (186) synthetisiert ⁷²⁾.



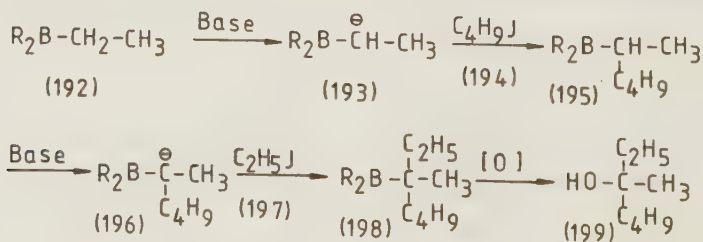


Stehen partiell gemischte Trialkylborane zur Verfügung wie Thexyl-di-n-octylboran (187), dann lassen sich diese mit 2-Lithio-2-alkyl-benzo-1.3-dithiol (139) zu (188) umsetzen. Darauf wandert eine Alkylgruppe vom Bor zum Kohlenstoff und (189) liegt vor. Durch Zusatz von MeO_2SF kommt es nochmals zur Alkylwanderung zu (190), die Oxidation liefert den Alkohol (191) ⁶⁵).



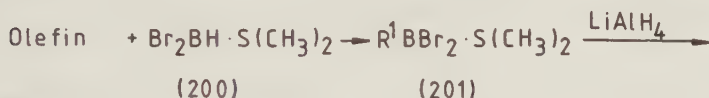


Ein interessantes Verfahren geht vom Ethyldimesitylboran (192) aus. Eine Base entfernt ein α -H Atom zum Anion (193). Dieses setzt sich mit Butyljodid (194) zum Boran (195) um, ein weiteres Mol Base bildet das Anion (196). Dieses reagiert mit Ethyljodid (197) zum Boran (198), das sich zum Carbinol (199) oxidieren läßt⁷³).

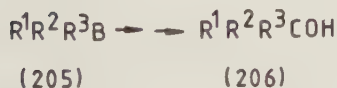
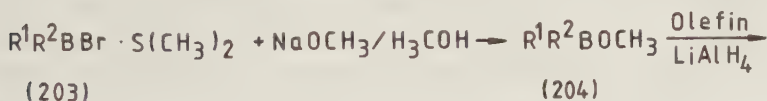


R = 2,4,6-trimethylphenyl

In einer weiteren Methode wird ein Olefin mit Dibromboran-Dimethylsulfid (200) zum Alkyldibromboran-Dimethylsulfidaddukt (201) umgesetzt. Durch Zugabe einer äquivalenten Menge LiAlH_4 wird ein Bromatom gegen ein Wasserstoffatom substituiert zum Mono-alkyl-mono-bromboran-Dimethylsulfidaddukt (202). Ein zweites Olefin wird von ihm hydroboriert zum gemischten Dialkylbromboran-Dimethylsulfidaddukt (203).

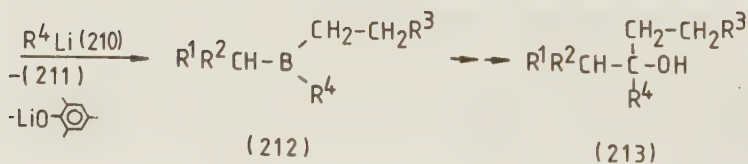
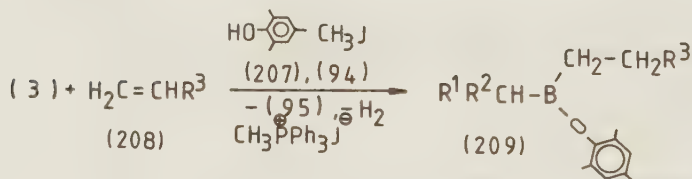
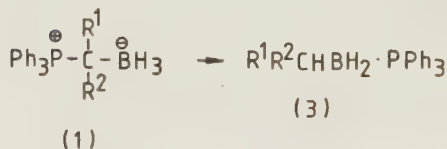


Die Verbindung (203) wird mit NaOMe/MeOH in den Ester (204) überführt, welcher in Gegenwart eines dritten Olefins mit LiAlH_4 zum Dialkylboran reduziert wird und das Olefin hydroboriert zu (205). (205) ergibt das Carbinol (206) ⁷⁴).



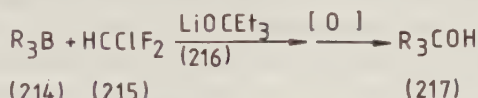
Die folgende Methode ³⁾ geht vom Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukt (3) aus. Dieses wird durch die thermische Umlagerung eines Alkyldentriphenylphosphoran-Boranadduktes (1) erhalten. (3) wird mit 2.4.6-Trimethylphenol (207), einem terminalen Olefin (208) und Methyljodid (94) oder Benzyljodid umgesetzt. Dabei fällt das Triphenylphosphan als Phosphoniumsalz (95) aus und es bildet sich das Dialkylborinat (209). Dieses

wird mit Butyllithium (210) zur Reaktion gebracht. Es entwickeln sich ein Niederschlag des Lithiumsalzes (211) des 2.4.6-Trimethylphenols und ein Trialkylboran (212) mit drei verschiedenen Resten. Dieses wird durch die DCME-Reaktion und anschließende Oxidation zum Carbinol (213) derivatisiert.



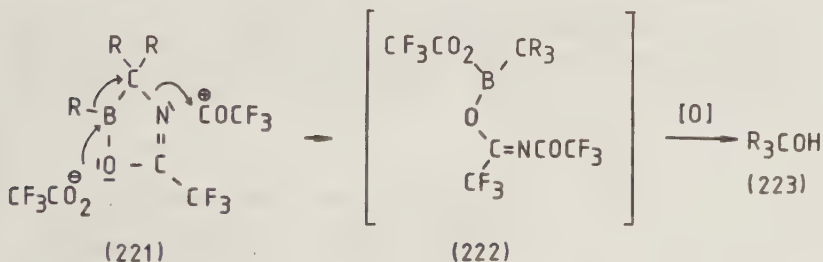
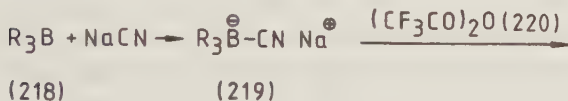
2.6. Methoden zur Überführung von Trialkylboranen in Carbinole

Die Umsetzung von Trialkylboranen (214) mit Chlordifluormethan (215) und Lithiumtriethylcarbinolat (216) und anschließende Oxidation führt zum Carbinol (217).

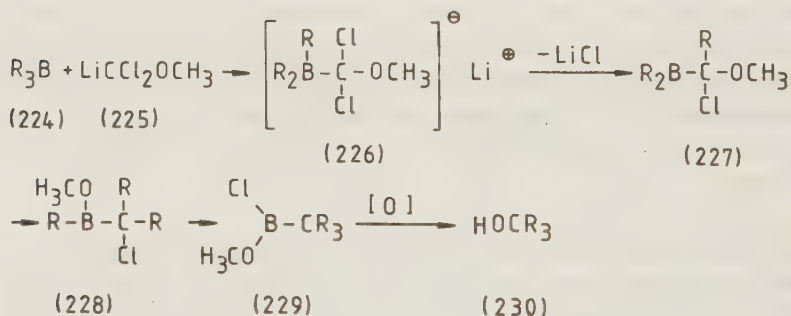


Es ist möglich, statt Chlordifluormethan (215) eine Reihe anderer Reagenzien wie Chloroform, Dichlorfluormethan, Fluoroform, 1.1-Dichlordimethylether oder Trimethylorthoformiat zu verwenden. In der Literatur wird ebenso über den Einsatz von t-BuOK und Et₃COK bei Verwendung von Chlordifluormethan berichtet ⁷⁵⁾.

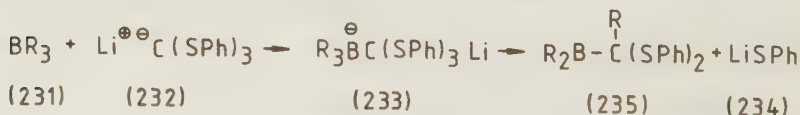
Trialkylborane (218) und NaCN bilden Trialkylcyanoborate (219). Mit Trifluoressigsäureanhydrid (220) bildet sich der Cyclus (221). In ihm sind bereits 2 Alkylreste vom Bor zum Kohlenstoff der CN-Gruppe gewandert. Mit überschüssigem (220) entsteht die Verbindung (222), in der alle 3 Alkylreste zum Kohlenstoff gewandert sind. Durch Oxidation wird das Carbinol (223) in Freiheit gesetzt ^{76, 77)}.

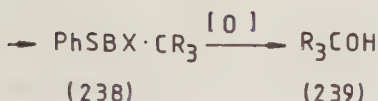
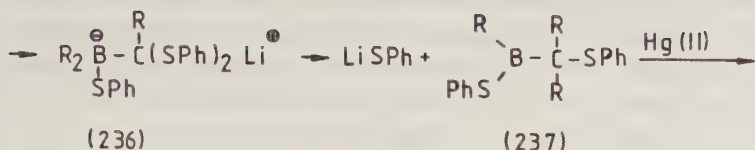


Einen allgemeinen Weg, Trialkylborane in Carbinole umzuwandeln, stellt die DCME-Reaktion mit anschließender Oxidation dar. Ein Trialkylboran (224) reagiert mit der Lithium-Verbindung des 1,1-Dichlormethylmethylethers (225) zu (226). Unter LiCl-Abscheidung wandert ein Alkylrest vom Bor zum α -Kohlenstoff zu (227). Es folgt ein Platztausch zwischen einer zweiten Alkylgruppe und dem Methoxysubstituenten zu (228). In (229) haben der dritte Alkylrest und das noch verbliebene Halogen ihre Position getauscht. Die Oxidation von (229) liefert das Carbinol (230) ⁷⁸).

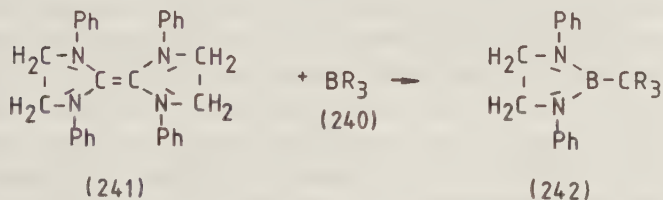


Die Umsetzung von Trialkylboranen (231) mit 1,1,1-Tris(phenylthio)methyl-lithium (232) führt zum Addukt (233). Dieses spaltet 1 Mol Lithium-thiophenyl (234) ab. Gleichzeitig wandert die erste Alkylgruppe vom Bor zum Kohlenstoff zu (235). Das abgespaltene Lithium-thiophenyl (234) addiert sich über sein Schwefel-Atom an das Boratom zu (236), erneut wird (234) eliminiert unter Wanderung des zweiten Alkylrestes zu (237). Unter Hg (II)- oder MeO₂SF-Katalyse wandert der dritte Alkylrest vom Bor zum Kohlenstoff zu (238), woraus durch Oxidation das Carbinol (239) entsteht ⁷⁹).

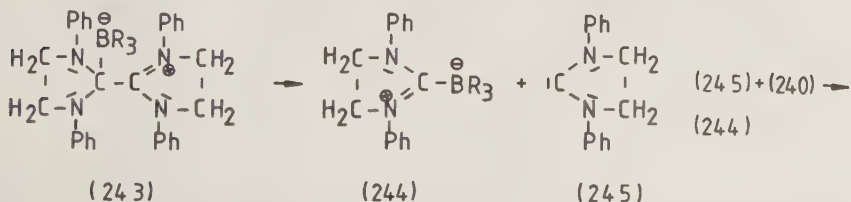




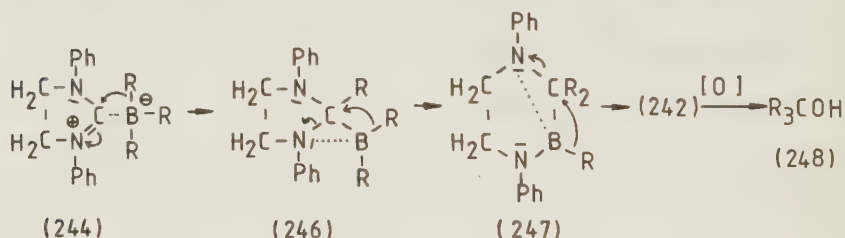
Hesse und Mitarbeiter ließen Borttrialkyle (240) mit Bis(1.3-diphenyl-imidazolidinyliden-2) (241) zur Umsetzung kommen⁸⁰⁾. Es bildete sich das 1.3-Diphenyl-2-boraimidazolidin (242).



Die Bildung von (242) wird mit folgendem Mechanismus erklärt: Die Lewis-Säure BR_3 (240) lagert sich an (241) an zu (243). (243) spaltet auf in das Borylid (244) und das nucleophile Carben (245). (245) addiert 1 Mol BR_3 (240) und ergibt dann wieder (244).

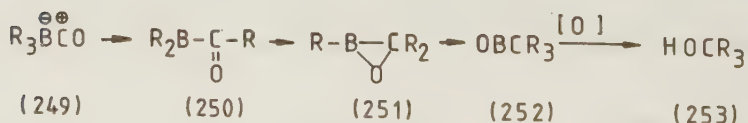


Das Borylid (244) lagert intramolekular um durch eine anionotrophe Wanderung eines Alkylrestes vom tetravalenten Bor zum positiven Kohlenstoff unter Bildung einer Zwischenstufe (246). Die Ausbildung einer Borazanbindung führt über einen Dreiringzustand zu Ringweiterung und erneuter Wanderung eines Alkylrestes von B nach C zu (247). Die Wiederholung dieser Folge ergibt unter Ringverengung das Boraimidazolidin (242).



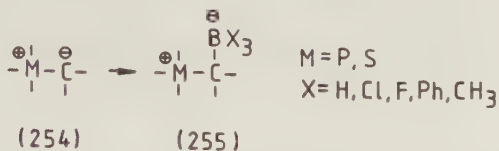
Die alkalische Oxidation von (242) liefert das Carbinol (248).

Eine weitere B-C Austauschmethode ist die sogenannte "Carbonylierungsreaktion". In ihr werden ein Trialkylboran und Kohlenmonoxid zur Reaktion gebracht. Aus beiden bildet sich das Addukt (249), in dem ein Alkylrest vom Bor zum Kohlenstoff wandert zu (250). Unter Ausbildung eines B-C-O-Dreiringes wandert der zweite Alkylrest zu (251). Indem der Sauerstoff gänzlich zum Bor übergeht entsteht (252), das nur noch zum Carbinol (253) oxidiert zu werden braucht. Möglicherweise läuft die Reaktion aber auch über die Bildung Dimerer von (251) ^{81, 82}).

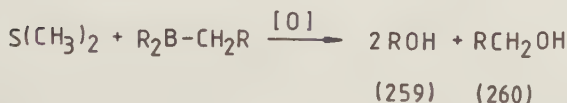
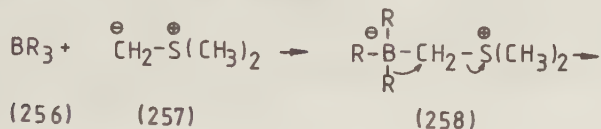


2.7. Umlagerungen an Ylid-Boranaddukten

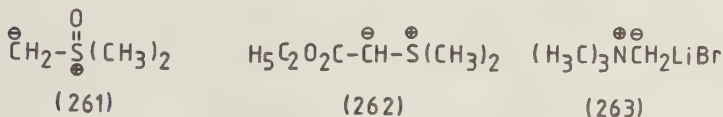
"Onium"-Ylide (254) sind geeignete Reaktionspartner zur Bildung von 1:1-Addukten (255) mit BH_3 ⁸³⁻⁸⁷), BCl_3 ^{84, 86}), BF_3 ^{84-86, 88}), BPh_3 ⁸⁴⁻⁸⁹), $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ⁸⁵⁻⁸⁶).



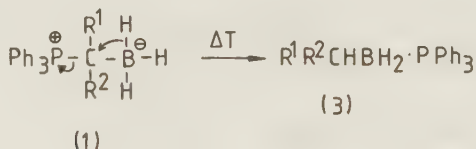
Bringt man Trialkylborane (256) mit bestimmten Yliden wie (257) zusammen, dann bildet sich ein Addukt (258), das nicht isolierbar ist, sondern sich unter einer 1.2-Alkylgruppenwanderung vom Bor zum Kohlenstoff umlagert. Dabei wird Dimethylsulfid eliminiert. Die nach der Oxidation der Reaktionslösung gefundenen Alkohole (259) und (260) bestätigen diesen Reaktionsmechanismus.



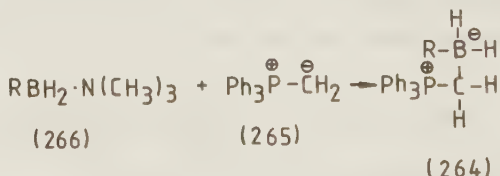
Analog reagieren die Ylide (261) bis (263) ⁹⁰⁻⁹³).



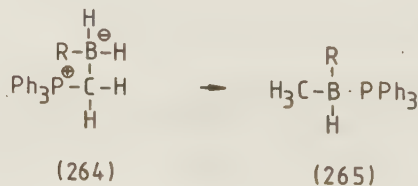
Die entsprechende Umlagerung der Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukte (1) führten Bestmann et al. durch. Sie lagerten (1) in der Wärme um zu den Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukten (3) und verfolgten dies spektroskopisch ^{1, 2, 3}).



Die Synthese von Ylid-Monoalkylboranaddukten (264) wird nur an einer Stelle beschrieben. Hawthorne setzte Methylentriphenylphosphoran (265) mit Monoalkylboran-Trimethylaminaddukten (266) bei erhöhter Temperatur um ⁸³).

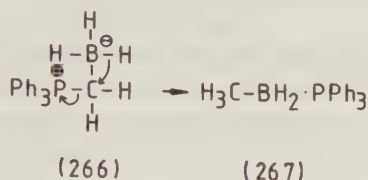


Nach dem Verschwinden der gelben Ylidfarbe ließ sich das Addukt (264) isolieren. Die Umlagerungsreaktion (264) $\longrightarrow$ (265), die ein Dialkylboran (265) ergeben hätte, wurde nicht versucht.

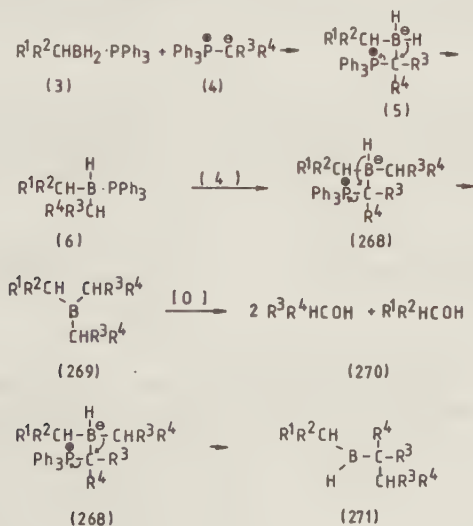


Sie wäre auch sicherlich schwierig gewesen, da (264) eine große Ähnlichkeit mit der Struktur des Methylidentriphenyl-

phosphoran-Boranadduktes (266) besitzt, welches zur Umlagerung nach (267) für 7 h auf 131°C erwärmt werden muß ^{1, 2, 3}).



In eigenen Arbeiten ⁹⁴⁾ wurde 1 Mol Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukt (3) mit 2 Mol Alkylidentriphenylphosphoran (4) umgesetzt. Dabei lagert sich (3) an (4) zum Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukt (5), das aber nicht isoliert wurde, sondern sich unter 1.2-Hydridverschiebung vom Bor zum Kohlenstoff zum Dialkylboran-Triphenylphosphanaddukt (6) umlagert. (6) addiert sich an das zweite Mol (4) zum Alkylidentriphenylphosphoran-dialkylboranaddukt (268). (268) erfährt eine nochmalige 1.2-Hydridverschiebung zum Trialkylboran (269), das zu den Alkoholen (270) oxidiert wird. Neben der Wanderung eines Hydridions kommt es in geringem Maße zur Wanderung eines Alkylrestes wie in (268) $\longrightarrow$ (271).

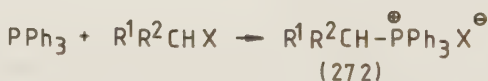


3. Spezieller Teil

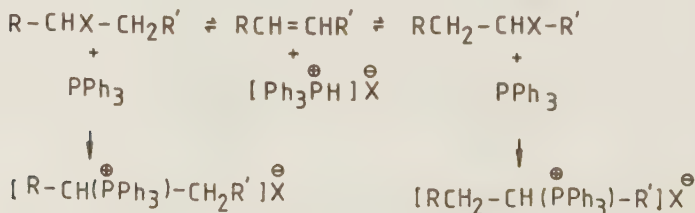
3.1. Darstellung der Phosphoniumsalze (272)

Eine Zusammenstellung über die Darstellungsmethoden von Phosphoniumsalzen findet man unter Literatur ^{95, 96}).

Alkyltriphenylphosphoniumsalze werden im allgemeinen aus Alkylhalogeniden und Triphenylphosphan synthetisiert ⁹⁷).



Bei der Umsetzung von sekundären Alkylhalogeniden mit Triphenylphosphan treten Eliminierungsreaktionen in Konkurrenz zur erwünschten Substitution. So wird 2-Jod-butan zu Buten-2 dehydrohalogeniert ⁹⁸). Zusätzliche Komplikationen können dadurch auftreten, daß sich das bei der Halogenwasserstoffabspaltung gebildete Triphenylphosphan-Hydrohalogenid in umgekehrter Weise wieder an das gebildete Olefin anlagert. Es entstehen schwer trennbare Gemische isomerer Phosphoniumsalze ⁹⁹).



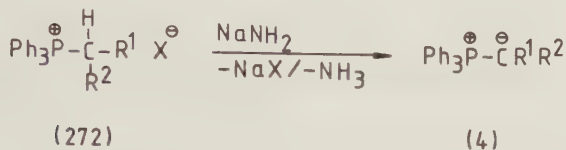
Führt man die Reaktion im Bombenrohr aus, dann wird die Bildung des Olefins unterdrückt und man erhält das gewünschte sekundäre Phosphoniumsalz ¹⁰⁰).

3.2. Darstellung der Alkylidentriphenylphosphorane (4)

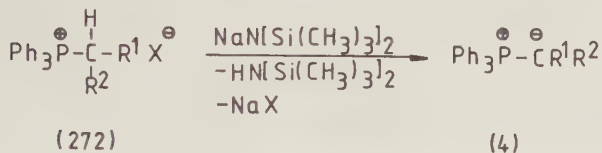
Eine Zusammenstellung über die Methoden zur Darstellung von Alkyliden-phosphoranen findet man unter Literatur ¹⁰¹⁻¹⁰²).

Die wichtigste Herstellungsmethode von Alkylidentriphenylphosphoranen ist die Deprotonierung der korrespondierenden Phosphoniumsalze mit geeigneten Basen.

Zur Darstellung lithiumsalfreier Ylid-Lösungen hat sich die Natriumamid-Methode bewährt ^{103, 104}).



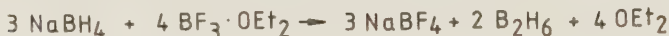
Um salzfreie Ylid-Lösungen zu erhalten, kann auch Natriumbis-(trimethylsilyl)-amid als Base Verwendung finden ¹⁰⁵).



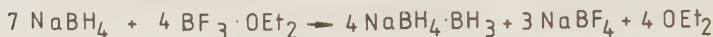
Seine Vorteile sind die gute Löslichkeit in vielen Solventien, die leichte Handhabung und exakte Dosierbarkeit.

3.3. Darstellung einer $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung

Diboran läßt sich nach einer von H.C. Brown entwickelten Methode aus NaBH_4 und $\text{BF}_3 \cdot \text{Diethyletherat}$ in Diglyme als Lösungsmittel darstellen ^{42, 106}).



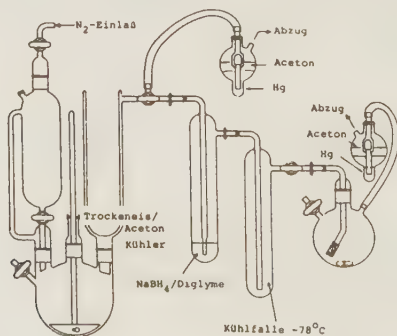
Dabei bildet sich zuerst ein Komplex aus NaBH_4 und BH_3 .



Diboran wird erst nach weiterer Zugabe des $\text{BF}_3 \cdot \text{Diethyletherates}$ entwickelt. Das Gas wird mit einem Stickstoffstrom in eine THF-Lösung überführt.

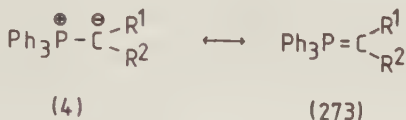
Eine für diese Synthese von H.C. Brown ⁴⁵) entwickelte Apparatur ist in Abbildung 1 zu sehen. Sie besteht aus dem Reaktionsgefäß, einem Reinigungssystem und dem mit THF beschickten Auffanggefäß sowie zwei mit Aceton gefüllten Hg-Rückschlag bzw. Überdruckventilen. Die Bestimmung der Molarität erfolgt durch Hydrolyse eines Aliquots der Lösung und die Messung des sich entwickelnden Wasserstoffs ¹⁰⁷).

Abb. 1: Apparatur zur Synthese einer $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung



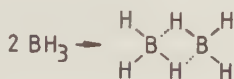
3.4. Darstellung der Alkylidentriphenylphosphoran-Boran- addukte (1)

Alkylidentriphenylphosphorane (4) sind als Lewis-Basen aufzufassen.

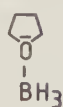


Der zum P-Atom α -ständige Kohlenstoff trägt eine negative Ladung. Die mögliche mesomere Grenzform (273) trägt in nur sehr geringem Maße zur Struktur bei.

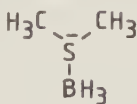
Als Lewis-Basen sind die Alkylidentriphenylphosphorane (4) bestrebt, nucleophil zu reagieren. Geeignete Reaktionspartner dazu sind Lewis-Säuren. Eine Verbindung dieses Typs stellt BH_3 dar. Dieses Molekül liegt im gasförmigen Zustand immer als Dimeres vor, mit einer 3-Zentren-2-Elektronen bzw. 4-Zentren-4-Elektronen-Bindung.



Wird das Gas in Tetrahydrofuran, Dimethylsulfid oder 1.4-Thioxan geleitet, dann bilden sich sofort BH_3 -Addukte wie $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ (274), $\text{BH}_3 \cdot \text{Dimethylsulfid}$ (275) und $\text{BH}_3 \cdot 1.4\text{-Thioxan}$ (276). Diese Addukte sind so stabil, daß sie kommerziell erhältlich sind. Die angegebenen Beispiele stellen nur eine kleine Auswahl aus der Reihe der bekannten BH_3 -Addukte dar.



(274)

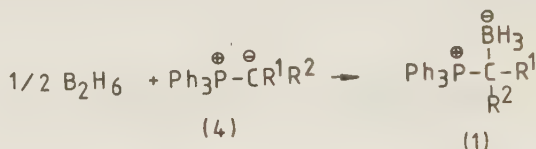


(275)

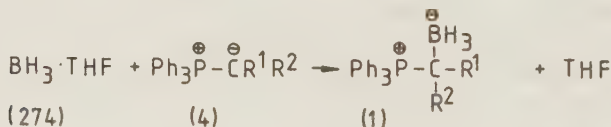


(276)

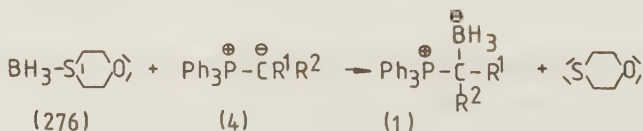
Wird das Gas in eine Alkylidentriphenylphosphoran-Lösung geleitet, fällt sofort ein weißer Niederschlag des Alkylidentriphenylphosphoran-Boranadduktes (1) aus ⁸³⁾.



Bei diesem Verfahren muß das Diboran in situ dargestellt und sofort verbraucht werden. Geht man von einer $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung (274) aus, dann läßt sich die eingesetzte Menge an BH_3 genau kontrollieren, auch die Handhabung des reaktiven Borans ist wesentlich erleichtert ^{2, 3)}.

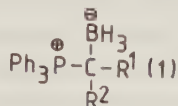


In eigenen Arbeiten wird neben dem Reagenz $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ das $\text{BH}_3 \cdot 1.4$ -Thioxan eingesetzt.



In Tabelle 1 sind die dargestellten Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukte (1) und die verwendeten BH_3 -Reagenzien aufgeführt.

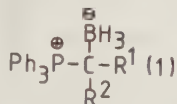
Tabelle 1: Dargestellte Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukte (1) und verwendete BH_3 -Reagenzien



	R^1	R^2	BH_3 -Reagenz	Ausbeute (%)	Lit.
a	H	CH_3	$\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$	73	83)
b	H	Ph	$\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$	93	83)
c	H	C_4H_9	$\text{BH}_3 \cdot 1.4\text{-Thioxan}$	82	-
d	CH_3	CH_3	$\text{BH}_3 \cdot 1.4\text{-Thioxan}$	92	2, 3)

3.4.1. Spektroskopische Daten der Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukte

Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukte (1) haben eine Betainstruktur.



Sie enthalten ein 4-fach gebundenes, positiv geladenes Phosphoratom und ein 4-fach gebundenes, negativ geladenes Bor-Atom. Das Phosphor-Atom und das Bor-Atom sind über ein Kohlenstoffatom miteinander verknüpft. Sowohl der Phosponiumanteil als auch der Boranatanteil sollte in den spektroskopischen Eigenschaften der Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukte eine Entsprechung finden.

IR-Spektren:

Als repräsentatives Beispiel soll das Infrarot-Spektrum des Pentyldentriphenylphosphoran-Boranadduktes (1c) diskutiert werden. Es ist in Abbildung 2 dargestellt.

Ausgehend von hohen Wellenzahlen findet man bei $\tilde{\nu} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ eine kleine Wasserbande, die von Feuchtigkeitsspuren herrührt. Zwischen $\tilde{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3100 \text{ cm}^{-1}$ tritt eine kleine Absorption von aromatischen C-H-Schwingungen auf. Im Bereich von $\tilde{\nu} = 2800 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ absorbieren die aliphatischen C-H-Schwingungen. Ihre Intensität ist abhängig von der Anzahl der aliphatischen C-H-Bindungen im Molekül. Je größer die aliphatischen Reste sind, desto größer ist die Intensität der Schwingungen. Zu den intensivsten Banden des Spektrums gehört die Bande der B-H-Valenzschwingung des Boranatanteils. Sie liegt zwischen $\tilde{\nu} = 2200 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 2300 \text{ cm}^{-1}$. Ihre Lage ist charakteristisch für die B-H-Bindungen des vierfach koordinierten Bor-Atoms in den Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukten. Regelmäßig weist sie eine kleine Nebenbande bei $\tilde{\nu} = 2200 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die am Phosphor-Atom gebundenen aromatischen

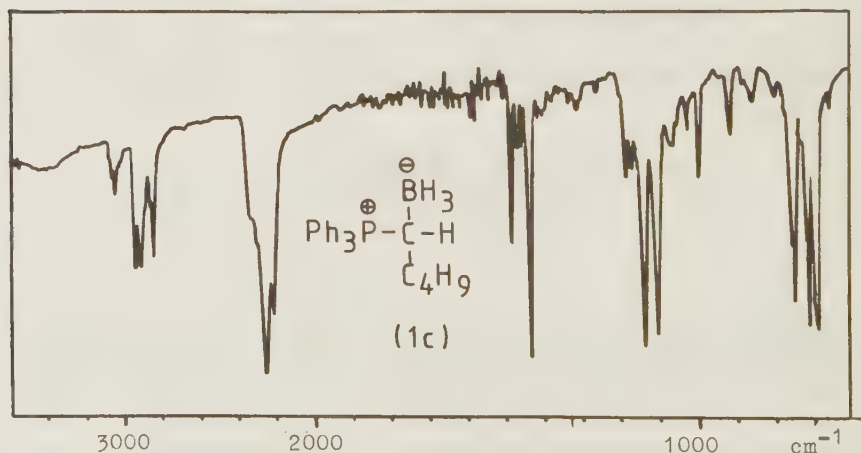


Abbildung 2: IR-Spektrum des Pentyldentriphenylphosphoran-Boranadduktes (1c)

Phenylringe absorbieren bei $\tilde{\nu} = 1480 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1430 \text{ cm}^{-1}$. Die zweite Bande ist dabei doppelt so intensiv wie die erste. Ein weiteres Charakteristikum für Alkyldentriphenylphosphoran-Boranaddukte sind zwei Banden bei $\tilde{\nu} = 1130 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1100 \text{ cm}^{-1}$. Diese zwei Banden treten immer auf, wenn an das an ein Alkyldentriphenylphosphoran gebundene Bor-Atom drei Wasserstoffatome gebunden sind. Bei $\tilde{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ findet sich eine weitere Bande. Zusammen mit den Banden bei $\tilde{\nu} = 1430 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1100 \text{ cm}^{-1}$ ist sie typisch für Alkyldentriphenylphosphonium-Strukturen. Bei dreibindigen Phosphinen treten sie nicht auf. Damit geben sie Auskunft über den vierbindigen Bindungszustand des Phosphoratoms. Sie werden auch als das sogenannte 7-9-10 μm Triplett bezeichnet. Die C-H "out of plane"-Schwingungen der aromatischen Substituenten treten im Bereich unterhalb $\tilde{\nu} = 900 \text{ cm}^{-1}$ auf. Da die Phenylringe monosubstituiert sind, findet man 2 Banden bei $\tilde{\nu} = 680 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 740 \text{ cm}^{-1}$ von starker Intensität. Die Alkylreste rufen eine $=\text{CH}_2$ Rocking-Schwingung hervor. Sie liegt zwischen den beiden Banden bei $\tilde{\nu} = 720 \text{ cm}^{-1}$. Ihre Intensität ist mit der der beiden anderen Banden vergleichbar.

Auch wenn die Infrarot-Spektren verschiedener Alkyldentriphenylphosphoran-Boranaddukte quantitative Unterschiede in der Intensität der Absorption der Reste R^1 und R^2 aufweisen, so bleibt der Anteil des vierbindigen, positiv geladenen Phosphors und des vierbindigen, negativ geladenen Bors immer gleich. In den IR-Spektren findet man immer eine starke Absorption der B-H-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 2200 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 2300 \text{ cm}^{-1}$ und die starke Absorption der beiden Banden bei $\tilde{\nu} = 1130 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1100 \text{ cm}^{-1}$. Mit ihrer Hilfe kann das Vorliegen eines Alkyldentriphenylphosphoran-Boranadduktes schnell und sicher bestätigt werden.

¹H-NMR-Spektren:

In den Protonenresonanzspektren konnte die BH₃-Gruppe nie gefunden werden. Dies dürfte auf den Kernspin des ¹¹B-Kerns zurückzuführen sein. Er beträgt 1/2, so daß das Signal der drei Protonen zu einem Quartett aufspaltet. Die große J_{BH}-Kopplungskonstante von 90-100 Hz und das Quadrupolmoment des Borkerns verbreitern das Resonanzsignal der BH₃-Protonen so sehr, daß es im Rauschen der Messung untergeht und nicht zu lokalisieren ist. Dafür spricht auch, daß im "Aldrich Library of NMR-Spectra", Vol. X drei BH₃-Aminokomplexe angeführt sind, deren BH₃-Protonen ebenfalls nicht zu sehen sind. Die Protonen am Kohlenstoffatom zwischen Bor und Phosphor lassen die Kopplung zum Phosphoratom erkennen, jedoch wird das ursprüngliche Dublett durch die Kopplung mit den BH₃-Protonen zu einem breiten Multipllett, das kein Aufspaltungsmuster erkennen läßt. Anders ist es mit den Protonen, die an ein zum Phosphoratom β-ständiges Kohlenstoffatom gebunden sind. Die Kopplungskonstante ³J_{PH} beträgt ca. 20 Hz. Die chemische Verschiebung dieser Protonen liegt zwi-

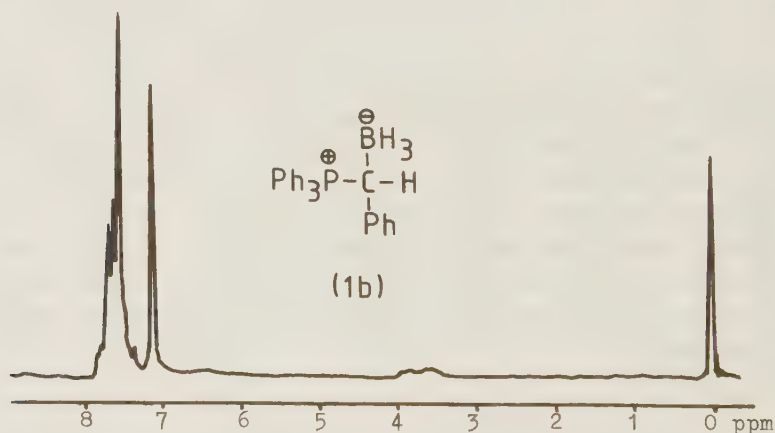


Abb. 3: ¹H-NMR-Spektrum des Benzyliidentriphenylphosphoran-Boranadduktes (1b)

schen $\delta = 1-2$ ppm. Sind in diesem Bereich nicht zu viele Signale anderer Protonen zu finden, dann kann die Kopplungskonstante gut beobachtet werden. Bei ca. 7.6 ppm ist das Signal der aromatischen Phenylringe zu suchen. Deutlich abgesetzt ist das Signal von weiteren Phenylsubstituenten, z.B. beim Benzyldentriphenylphosphoran-Boranaddukt (1b), dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 3 zu sehen ist.

Bei $\delta = 3.6$ ppm findet sich das Signal des Protons, welches an das Kohlenstoffatom zwischen Bor und Phosphor gebunden ist. Die Kopplung mit der BH_3 -Gruppe und dem Phosphoratom bewirkt die Aufspaltung zu einem verbreiterten Dublett. Bei $\delta = 7.15$ ppm sieht man das Signal des Phenylringes. Deutlich abgesetzt absorbieren die aromatischen Substituenten der Triphenylphosphan-Gruppe bei $\delta = 7.5$ ppm.

Klar und deutlich ist die Kopplung zwischen dem Phosphoratom und den β -Protonen beim Isopropylidentriphenylphosphoran-

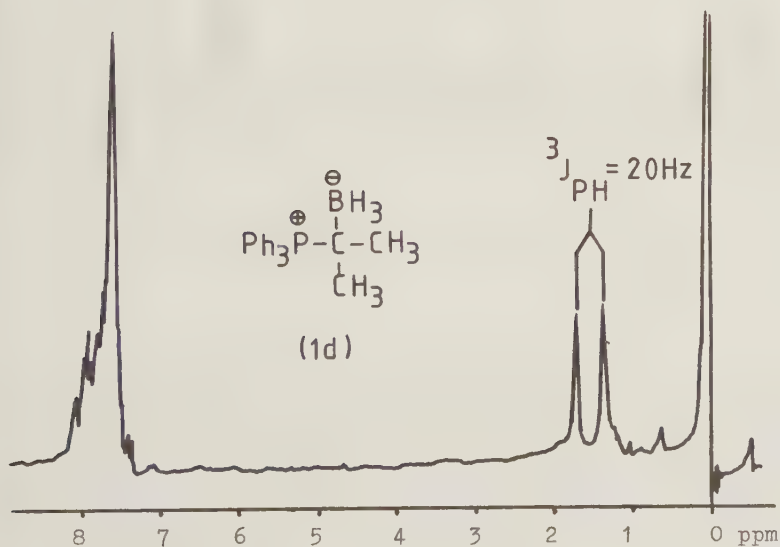


Abb. 4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Isopropylidentriphenylphosphoran-Boranadduktes (1d)

Boranaddukt (1d) zu sehen ($^3J_{PH} = 20 \text{ Hz}$).

In Abbildung 4 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Isopropylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt (1d) dargestellt.

Da die beiden CH_3 -Gruppen äquivalent sind, tritt zwischen ihnen keine Kopplung auf. Vergleicht man das ^1H -NMR-Spektrum des Isopropylidentriphenylphosphoran-Boranadduktes (1d) mit dem ^1H -NMR-Spektrum des Isopropyltriphenylphosphoniumbromids (272a), das in Abbildung 5 zu sehen ist, dann fällt die gleiche Kopplungskonstante $^3J_{PH} = 20 \text{ Hz}$ auf.

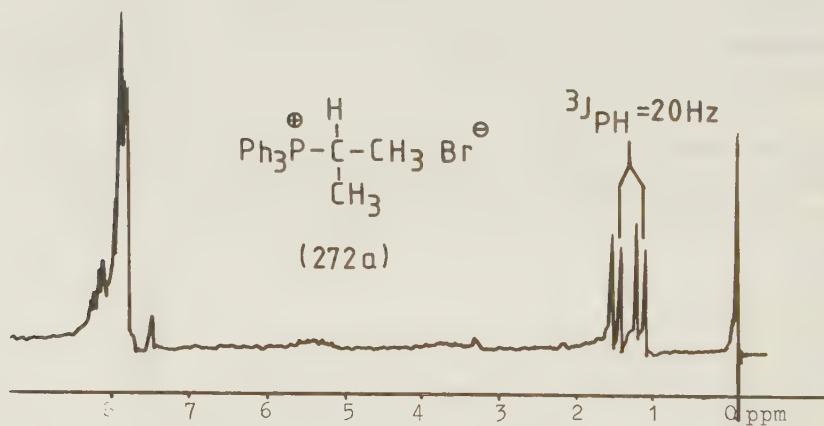


Abb. 5: ^1H -NMR-Spektrum des Isopropyltriphenylphosphoniumbromids (272a)

Im Isopropyltriphenylphosphoniumbromid (272a) koppeln die beiden CH_3 -Gruppen mit dem Wasserstoffatom des α -Kohlenstoffatoms zu einem Dublett, dann mit dem Phosphoratom zu je einem weiteren Dublett. Man erhält deshalb zwei Dubletts. Im Isopropylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt (1d) fällt die Kopplung mit dem einzelnen Wasserstoffatom weg, deshalb findet man nur ein Du-

blett. Eine Kopplung mit der Boranatgruppe kann nicht beobachtet werden. Die Protonen der aromatischen Phenylgruppen absorbieren bei $\delta = 7.6$ ppm.

Ersetzt man im Isopropylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt eine Methylgruppe durch ein Wasserstoffatom, dann liegt das Ethylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt (1a) vor.

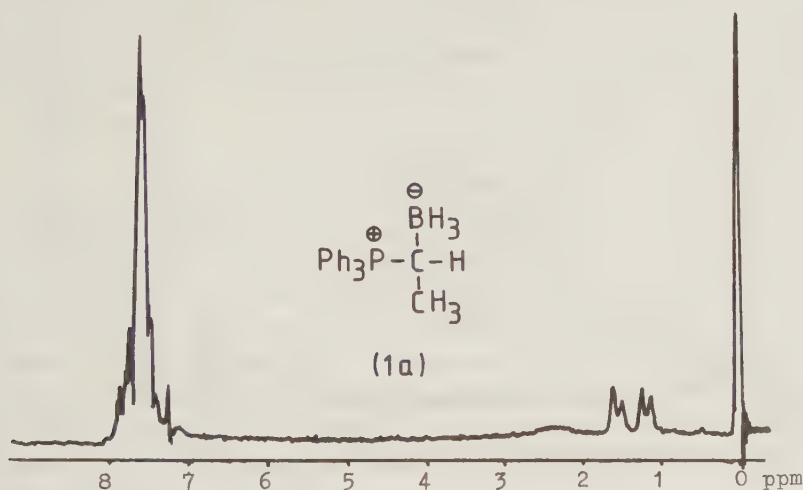


Abb. 6: ^1H -NMR-Spektrum des Ethylidentriphenylphosphoran-Boranadduktes (1a)

Sein ^1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 6 dargestellt. Hier sollte das Wasserstoffatom, das an das α -Kohlenstoffatom gebunden ist, mit den drei Protonen der CH_3 -Gruppe zu einem Quartett, mit dem Phosphoratom zu einem Dublett und mit der BH_3 -Gruppe koppeln. Das Signal sollte sehr breit sein und sich nur wenig vom Untergrund des Spektrums abheben. Dies ist der Fall. Zum anderen koppeln die Protonen der CH_3 -Gruppe mit dem α -Proton zu einem Dublett und mit dem Phosphoratom zu je einem weiteren

Dublett. Daß dies zutrifft, ist in der Abbildung 6 zu sehen. Die aromatischen Signale finden sich bei $\delta = 7.6$ ppm.

Substituiert man beim Ethylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt die Methylgruppe durch eine Butylgruppe, dann hat man das Pentyldentriphenylphosphoran-Boranaddukt (1c) vor sich. Sein ^1H -NMR-Spektrum zeigt Abbildung 7.

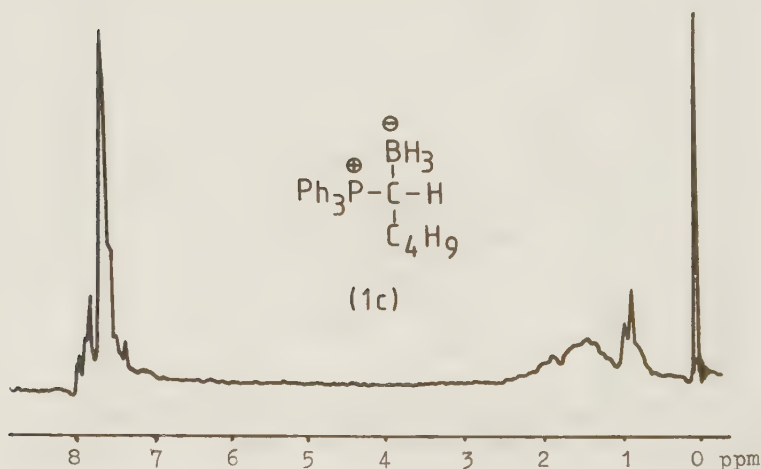


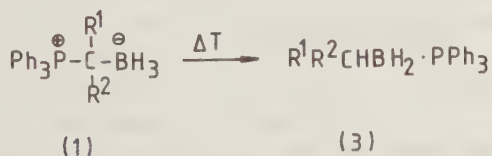
Abb. 7: ^1H -NMR-Spektrum des Pentyldentriphenylphosphoran-Boranadduktes (1c)

Das einzelne Wasserstoffatom koppelt mit den beiden Protonen der benachbarten CH_2 -Gruppe zu einem Triplett, mit dem Phosphoratom und mit der BH_3 -Gruppe. Das entstehende Multipllett muß demnach sehr verbreitert, wenig intensiv und mithin schwer beobachtbar sein. Die beiden Protonen des β -Kohlenstoffatoms koppeln mit dem einzelnen Wasserstoffatom zu einem Dublett und mit dem Phosphoratom zu je einem weiteren Dublett. Wie beim Isopropyldentriphenylphosphoran-Boranaddukt und beim Ethylden-

triphenylphosphoran-Boranaddukt bedeutet dies zwei klar voneinander abgegrenzte Dubletts. Anders als in diesen beiden Fällen ist beim Pentylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt (1c) noch die Kopplung der β -CH₂-Gruppe mit der benachbarten CH₂-Gruppe der Alkylkette zu berücksichtigen. Durch sie wird jedes Dublett zum Sextett, wobei die Höhe der einzelnen Signale abnimmt und diese sehr eng beieinander liegen. Hinzu kommen die Signale und Kopplungen der restlichen Wasserstoffatome des Alkylsubstituenten. Damit geht jedes Aufspaltungsmuster verloren und es resultiert ein "Absorptionsberg" zwischen $\delta = 0.6 - \delta = 2$ ppm. Die aromatischen Protonen sind bei $\delta = 7.6$ ppm lokalisiert.

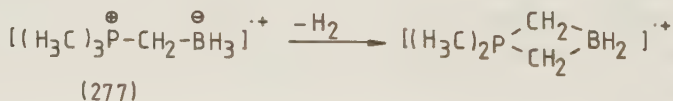
Massenspektren:

Die Massenspektren der Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukte (1) zeigen ein typisches Zerfallsmuster. Es gibt vier Charakteristika, an denen sie zu erkennen sind. Es ist bekannt, daß Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukte bei der Zuführung von thermischer Energie zu Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukten (3) umlagern. Diese Eigenschaft wird präparativ ausgenutzt.

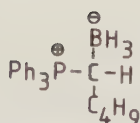


Bei der Aufnahme der Massenspektren wirkt sowohl thermische, elektrische als auch magnetische Energie auf das Molekül ein. Es wäre deshalb nicht verwunderlich, wenn es während der Aufnahme des Massenspektrums zum Teil umlagert und sein Massenspektrum von dem des Monoalkylboran-Triphenylphosphanadduktes (3) überlagert ist. Von diesem ist bekannt, daß es lediglich

das Massenspektrum des Triphenylphosphans ergibt ^{2, 3}). Mit- hin ist es erklärbar, daß Triphenylphosphan mit $m/e = 262$ den Base-Peak hervorruft. In der Natur kommen zwei Isotope des Bors vor. Sie haben die Massenzahlen 10 und 11. Das Bor-Isotop der Masse 10 hat eine Häufigkeit von 19.61 %, das Bor-Isotop der Masse 11 eine Häufigkeit von 80.39 %. Gerundet beträgt das Verhältnis ^{10}Bor zu ^{11}Bor 1:4. Nimmt man das Massenspektrum eines Moleküls auf, welches ein Boratom enthält, dann resultie- ren mindestens 2 Molekülpeaks. Dies ist bei den Alkylidentri- phenylphosphoran-Boranaddukten der Fall. Es ist ein Teil der Ursache, weshalb diese Verbindungen statt eines einzelnen Mo- lekül-Peaks einen Molekül-Ionen-cluster ergeben. Dieser besteht aber nicht nur aus 2 Peaks im Verhältnis 1:4. Der Molekülpeak wird vielmehr von Ionen mit um ein, zwei oder drei Massenein- heiten kleineren m/e -Werten übertroffen. Dies steht mit den Ergebnissen von Schmidbaur ⁸⁷⁾ in Übereinstimmung, der beim Methylidentrimethylphosphoran-Boranaddukt (277) eine Abspaltung von molekularem Wasserstoff und eventuell eines weiteren Was- serstoffatoms annimmt.

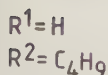
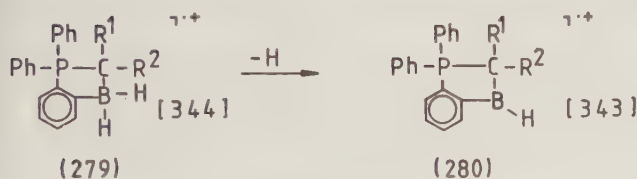
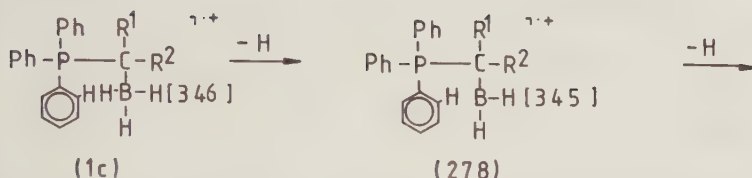


Möglicherweise beteiligt sich ein Phenylring der Alkylidentri- phenylphosphoran-Boranaddukte in analoger Weise an der Wasser- stoffabspaltung. Der Bruch der B-H Bindungen ist auch deshalb plausibel, da diese bezüglich der Bindungsenergie die schwäch- sten des Moleküls sind, Wendet man diese Überlegungen auf das Pentylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt (1c) an, dann würde man folgendes Zerfallsmuster, das in Schema 1 dargestellt ist, erhalten:



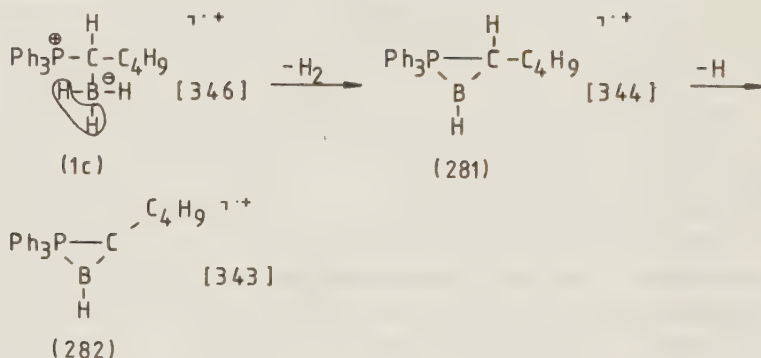
(1c)

Schema 1:



Die Verbindung (1c) ist das Molekülion mit der Masse 346. Diese reduziert sich um 1 durch Abspaltung eines der am Bor gebundenen Wasserstoffatome zu (278) mit der Masse 345. Die Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus einem der drei Phenylringe und Bildung einer B-C-Bindung führt zum Vierring (279) mit der Masse 344. Die erneute Abspaltung eines Protons vom nunmehr 4-fach koordinierten Boratom ergibt (280) mit der Masse 343. Die Massen 346, 345, 344 und 343 in steigender Folge kennzeichnen den Molekülionencluster des Pentyldentriphenylphosphoran-Boranadduktes (1c). Die im Schema 1 für die Massen 345, 344 und 343 angegebenen Strukturen (278), (279) und (280) sind als Vorschlag aufzufassen. Eine weitere Möglichkeit, den Molekülionen-Cluster zu interpretieren, ist im Schema 2 aufgeführt.

Schema 2:



(1c) mit der Masse 346 eliminiert H_2 . Es resultiert ein Molekül mit der Masse 344. Das am Boratom verbleibende Bindungselektronenpaar addiert sich an das positiv geladene Phosphoratom. Es liegt damit der Dreiring (281) vor. Im nächsten Schritt verliert das Kohlenstoffatom des Dreiringes sein Wasserstoffatom zu (282) mit der Masse 343. An diesem Zerfallsweg wären die Phenylringe nicht beteiligt.

Alkylidetriphenylphosphoran-Boranaddukte werden aus Alkylidetriphenylphosphoranen und " BH_3 " dargestellt. Sie sind Betaine, Moleküle, die zwei getrennte Ladungen enthalten. Man kann sich vorstellen, daß die Moleküle durch diese Ladungen zusammengehalten werden. Es ist daher anzunehmen, daß sie bei der Aufnahme der Massenspektren den Verlust von BH_3 aufweisen. Das vierte Charakteristikum ist diese Abspaltung von BH_3 . Folglich findet man die Massen der zugrundeliegenden Alkylidetriphenylphosphorane.

Die Massenspektren der Alkylidetriphenylphosphoran-Boranaddukte weisen als Base-Peak den des Triphenylphosphans mit $m/e = 262$ auf. Weiterhin findet man das zugrundeliegende Alkylidetriphenylphosphoran. Die Isotopie des Bors und die successive Abspaltung von Wasserstoff bewirken einen Molekül-Ionencluster.

^{31}P -NMR

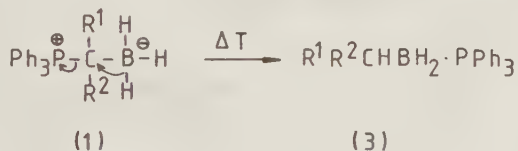
Im ^{31}P -NMR zeigt sich jeweils nur eine einzige scharfe Linie in einem Bereich von $\delta = +39$ ppm bis $\delta = +27$ ppm ^{2, 3}).

^{11}B -NMR

Im ^{11}B -NMR findet man die Signale in einem Bereich von $\delta = -23$ ppm bis $\delta = -29$ ppm ³).

3.5. Darstellung der Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukte (3)

Bestmann et al. ^{1, 2, 3}) fanden, daß sich Alkylidentriphenylphosphan-Boranaddukte in der Wärme umlagern zu Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukten (3).



Während der thermischen Behandlung kommt es zu einer 1.2-Hydridverschiebung vom Bor zum Kohlenstoff. Man nimmt an, daß gleichzeitig Triphenylphosphan als neutrale Abgangsgruppe austritt. Das nunmehr freie Triphenylphosphan und freie Monoalkylboran rekombinieren im Sinne einer Lewis-Säure / Lewis-Base Reaktion und bilden (3). Die Umlagerungsbedingungen wurden mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt.

3.5.1. Spektroskopische Daten der Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukte (3)

Die Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukte sind Feststoffe oder hochviskose Öle. Nimmt man von ihnen ein IR-Spektrum auf, dann kann der Erfolg der Umlagerung leicht kontrolliert werden. Als Beispiel wird in Abbildung 8 das IR-Spektrum des Monopentylboran-Triphenylphosphanadduktes (3c) dargestellt. Bei $\tilde{\nu} = 3100 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ absorbieren die CH-Bindungen der aromatischen Substituenten im Triphenylphosphan. Die CH-Schwingungen der aliphatischen Kette des Monopentylborans findet man zwischen $\tilde{\nu} = 2800 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$. Der erste,

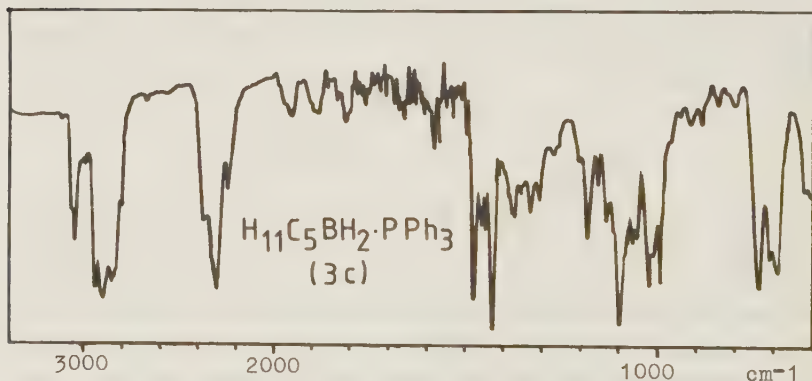


Abb. 8: IR-Spektrum des Monopentylboran-Triphenylphosphanadduktes (3c)

signifikante Unterschied zum IR-Spektrum des nicht umgelagerten Alkylidentriphenylphosphoran-Boranadduktes ist die Verschiebung der B-H Absorptionsbande. Sie ist um $60\text{-}70 \text{ cm}^{-1}$ nach höheren Wellenzahlen verschoben. Beim Monopentylboran-Triphenylphosphanaddukt (3c) liegt sie bei $\tilde{\nu} = 2310 \text{ cm}^{-1}$. Es ist für

die Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukte charakteristisch, daß ihre BH-Valenzschwingung über $\tilde{\nu} = 2300 \text{ cm}^{-1}$ liegt. Die BH-Valenzschwingung der Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukte liegt unter dieser Wellenzahl. Weitere Absorptionen der aromatischen Ringe treten bei $\tilde{\nu} = 1470 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1430 \text{ cm}^{-1}$ auf. Da die 4-fache Koordination des Phosphors erhalten bleibt, ist eine Bande bei $\tilde{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten. Zusammen mit den Banden bei $\tilde{\nu} = 1100 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1430 \text{ cm}^{-1}$ bildet sie das 7-9-10 μm Triplett, mithin eine Bestätigung der 4-fachen Koordination am Phosphoratom. Beim Pentylydentriphenylphosphoran-Boranaddukt (1c) findet man bei $\tilde{\nu} = 1130 \text{ cm}^{-1}$ eine Bande von gleich großer Intensität wie die Bande bei $\tilde{\nu} = 1100 \text{ cm}^{-1}$. Nach der Umlagerung ist sie verschwunden. Das Ausbleiben dieser Absorption ist für alle umgelagerten Addukte charakteristisch. Im Bereich von $\tilde{\nu} = 600 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 800 \text{ cm}^{-1}$ absorbieren die CH_2 -Rocking-Schwingungen und die CH-Schwingungen der Phenylringe.

^{31}P -NMR

Die Signale im ^{31}P -NMR finden sich in einem Bereich von $\delta = +15 \text{ ppm}$ bis $\delta = +18 \text{ ppm}$ ^{2, 3)}.

^{11}B -NMR

Die Signale im ^{11}B -NMR finden sich in einem Bereich von $\delta = -24 \text{ ppm}$ bis $\delta = -26 \text{ ppm}$ ³⁾.

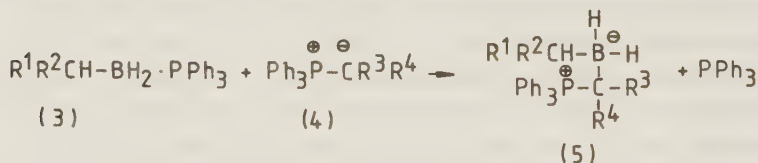
Massenspektren

Die Massenspektren ^{2, 3)} sind dadurch gekennzeichnet, daß die Moleküle immer an der P-B-Bindung gespalten werden und man das Massenspektrum des Triphenylphosphans erhält.

3.6. Darstellung der Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte (5)

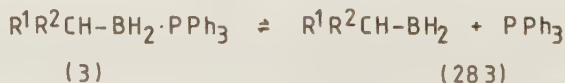
Da aus der Literatur bekannt ist, daß Alkylidentriphenylphosphorane mit "BH₃" Addukte bilden, die sich zu Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukten umlagern lassen, soll in dieser Arbeit versucht werden, Addukte aus Monoalkylboranen und Alkylidentriphenylphosphoranen gemäß Schema 3 darzustellen.

Schema 3:



Für die experimentelle Durchführung dieser Reaktion werden zwei Varianten A und B entwickelt, die sich durch verschieden lange Reaktionszeiten und durch die Wahl des Lösungsmittels unterscheiden.

Die Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukte (3) stehen im Gleichgewicht mit ihrer dissoziierten Form (283), bei Raumtemperatur liegt es weitgehend auf der Seite von (3).



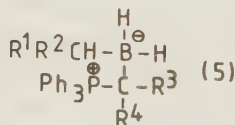
(3) ist als Lewis-Säure / Lewis-Base Komplex aufzufassen. Der Monoalkylboran-Teil entspricht der Lewis-Säure, das Triphenylphosphan der Lewis-Base. Bei einer erhöhten Temperatur wird dieses Gleichgewicht zugunsten der dissoziierten Form verschoben. Enthält die Reaktionslösung ein Alkylidentriphenylphosphoran (4), dann sollte es, da es eine stärkere Lewis-Base als das Triphenylphosphan ist, schneller als dieses mit dem freien Monoalkylboran rekombinieren und ein Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukt (5) bilden.

Bei der Variante A ist Benzol das Lösungsmittel. Nach einer genügend langen Reaktionszeit sollte alles Monoalkylboran mit dem Alkylidentriphenylphosphoran abreagiert haben zum Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukt. Parallel dazu sollte die rote Farbe des Ylids verschwinden und so den Ablauf der Reaktion anzeigen. Ferner war zu erwarten gewesen, daß das Produkt, analog wie die Addukte aus Ylid und " BH_3 ", in Benzol unlöslich ist und als Feststoff ausfällt. Doch das ist nie der Fall, es tritt kein Niederschlag auf und die Lösung behält ihre rote Farbe. Deshalb war es lange Zeit unsicher, ob überhaupt eine Reaktion stattgefunden hatte und wenn ja, wie lange sie zum vollständigen Ablauf brauchen würde. Damit war auch das Problem gestellt, das ebenfalls gelöste Triphenylphosphan abzutrennen. Der einzige gangbare Weg besteht darin, es mit " BH_3 " zum BH_3 -Triphenylphosphanaddukt umzusetzen. Dieses Addukt ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Nach einer Reaktionsdauer von 24 h bei 40°C wird das Triphenylphosphan mit $\text{BH}_3 \cdot \text{Dimethylsulfid}$ gefällt. Nach dem Abtrennen des Niederschlages wird das gewünschte Produkt als Feststoff oder Öl aus dem Filtrat erhalten.

Bei der Variante B ist Tetrahydrofuran das Lösungsmittel. Nachdem es nach Variante A gelungen war, die Addukte (5) als Feststoffe zu isolieren, war es möglich, ihre spektroskopischen Eigenschaften, besonders das ^{11}B -NMR-Spektrum, zu erhalten. Mit diesen Informationen wurde eine Probe aus einem Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukt und einem Alkylidentriphenylphosphoran in Tetrahydrofuran gelöst und 1 h bei 40°C gerührt. Die Farbe der Lösung war unverändert rot. Im ^{11}B -NMR-Spektrum war lediglich ein Signal zu sehen. Seine Aufspaltung in ein Triplett ließ auf ein Boratom schließen, an das zwei Wasserstoffatome gebunden sind. Damit standen zwei Möglichkeiten zur Auswahl. Entweder lag das Ausgangsprodukt (3) oder das gewünschte Produkt (5) vor.

Die Boratome in jeder Verbindung tragen zwei Wasserstoffatome, so daß allein aufgrund der Multiplettaufspaltung keine Unter-

scheidung zu treffen war. Da aus den vorausgegangenen Untersuchungen bekannt war, bei welchen chemischen Verschiebungen das ^{11}B -NMR-Resonanzsignal des gewünschten Produktes zu finden ist, sollte die Entscheidung zwischen den beiden Strukturen möglich sein. In der Tat liegen die chemischen Verschiebungen bei den Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukten ³⁾ und den Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukten in genügend weit auseinanderliegenden Bereichen. Erstere zeigen ein Resonanzsignal im Bereich von $\delta = -24$ ppm bis $\delta = -26$ ppm, letztere im Bereich von $\delta = -14$ ppm bis $\delta = -19$ ppm (bezogen auf $\text{BF}_3 \cdot \text{Diethyletherat}$). Die chemische Verschiebung der untersuchten Lösung lag überraschenderweise im Bereich der gesuchten Verbindung! Erwartet hatte man das Signal für das Ausgangsprodukt, zum einen wegen der Kürze der Reaktionszeit von 1 h, zum anderen wegen der unverändert roten Farbe der Lösung. Damit ist gezeigt worden, daß, zumindest in dem Lösungsmittel Tetrahydrofuran, die Reaktionszeit von 1 h und die Reaktionstemperatur von 40°C ausreicht, um die Reaktion ablaufen zu lassen. Nach 1 h wird das Triphenylphosphan mit $\text{BH}_3 \cdot \text{Dimethylsulfid}$ gefällt. Das Produkt wird aus dem Filtrat als Feststoff oder Öl erhalten. In Tabelle 2 sind die dargestellten Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte (5) aufgeführt.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Variante	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)
a	H	C ₄ H ₉	H	C ₃ H ₇	A B	50 65	86
b	H	C ₄ H ₉	H	C ₂ H ₅	A B	55 73	78
c	H	C ₄ H ₉	H	C ₅ H ₁₁	A B	51 62	(Öl)
d	H	C ₄ H ₉	H	CH ₃	A B	60 64	69
e	CH ₃	CH ₃	H	C ₄ H ₉	A B	60 61	70

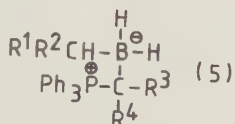
Variante A: Lösungsmittel Benzol, Reaktionszeit 24 h bei 40°C.

Variante B: Lösungsmittel THF, Reaktionszeit 1 h bei 40°C.

Tabelle 2: Nach den Varianten A und B dargestellte Alkyliden-triphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte (5)

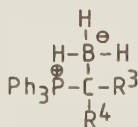
3.6.1. Spektroskopische Daten der Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte (5)

Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte (5) haben eine Betain-Struktur.

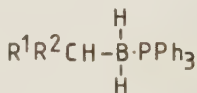


Sowohl der Boranatanteil als auch der Phosphoniumanteil findet in den spektroskopischen Eigenschaften seine Entsprechung. Bei ihrer Diskussion sollen die IR-spektroskopischen Unterschiede

zu den Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukten (1) und den Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukten (3) beschrieben werden.



(1)



(3)

IR-Spektren

Als Beispiel ist in Abbildung 9 das Spektrum des Butylidentriphenylphosphoran-monopentylboranadduktes (5a) abgebildet. Bei $\tilde{\nu} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ absorbiert das in der Atmosphäre und in dem KBr-Pressling enthaltene Wasser. Eine schwache CH-Absorption der aromatischen Phenylringe tritt bei $\tilde{\nu} = 3080 \text{ cm}^{-1}$ auf. Unterhalb von $\tilde{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ sieht man die Absorption der CH-Bindungen der aliphatischen Substituenten. Die unterschiedliche Art der Substitution am Boratom in den verschiedenen Addukten ist aus den Formelbildern ersichtlich. Die BH-Valenzschwingung der Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukte (1) absorbiert unterhalb von $\tilde{\nu} = 2300 \text{ cm}^{-1}$, die der Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukte (3) oberhalb von $\tilde{\nu} = 2300 \text{ cm}^{-1}$. Aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit der Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte (5) mit den zuerst genannten Addukten (1) sollten ihre BH-Valenzschwingungen bei ähnlichen Wellenzahlen liegen. Man erwartet eine Absorption unterhalb von $\tilde{\nu} = 2300 \text{ cm}^{-1}$. Tatsächlich ist die Bande bei $\tilde{\nu} = 2230 \text{ cm}^{-1}$ zu finden. Diese charakteristischen Unterschiede können zur Reaktionskontrolle der Synthese der Addukte (5) herangezogen werden, indem man vor der Umlagerung der Addukte (1), nach der Umlagerung zu (3) und nach der Umsetzung zu (5) von den Rohprodukten ein IR-Spektrum aufnimmt und die Veränderung der Bandenlage überprüft. Drei Aryl-H-Valenzschwingungen treten zwischen $\tilde{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1400 \text{ cm}^{-1}$ auf. Ein Kennzeichen der Alkylidentriphenyl-

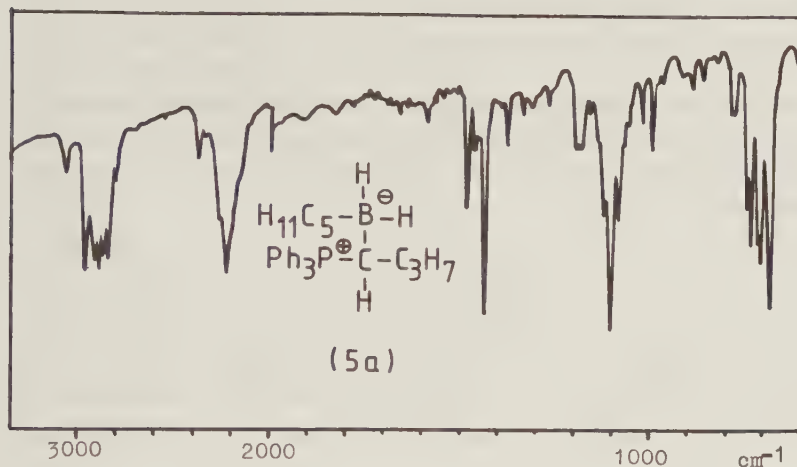


Abb. 9: IR-Spektrum des Butylidentriphenylphosphoran-mono-pentylboranadduktes (5a)

phosphoran-Boranaddukte (1) sind zwei Banden bei $\tilde{\nu} = 1130 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1100 \text{ cm}^{-1}$. Beide Banden sind gleich intensiv. Nach der Umlagerung zu den Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukten (3) ist die erste dieser Banden verschwunden. Bei den Alkyldentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukten könnte man wegen der strukturellen Ähnlichkeit zu den Alkyldentriphenylphosphoran-Boranaddukten das erneute Auftreten dieser Bande bei $\tilde{\nu} = 1130 \text{ cm}^{-1}$ erwarten, da ja auch die BH-Valenzschwingung im gleichen Wellenzahlbereich zu finden ist. Doch diese Bande tritt nicht mehr auf. Ihre Abwesenheit ist ein Beispiel dafür, wie kleine Unterschiede im Aufbau zweier Moleküle deutliche Unterschiede in den IR-Spektren hervorrufen können. Da das Phosphoratom im Triphenylphosphansubstituenten 4-fach koordiniert ist, bleibt das 7-9-10 μm Triplet erhalten und verursacht eine Absorption bei $\tilde{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$. Im Bereich von $\tilde{\nu} = 600 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 800 \text{ cm}^{-1}$ treten die CH "out of plane" Schwin-

gungen der Phenylringe und die CH_2 -Rocking-Schwingungen der aliphatischen Substituenten auf.

In Tabelle 3 sind die charakteristischen spektroskopischen Unterschiede der Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukte (1), der Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukte (3) und der Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte (5) zusammengefaßt.

Nr.	IR(BH) (cm^{-1})	IR(1130 cm^{-1})	^{31}P (ppm) a	^{11}B (ppm) b
1	2200 - 2300	ja	+27 bis +39 ^c	-23 bis -29 ^c
3	>2300	nein	+15 bis +18 ^c	-24 bis -26 ^c
5	2200 - 2300	nein	+31 bis +33	-14 bis -19

a: bezogen auf H_3PO_4 ($\delta = 0$ ppm); b: bezogen auf $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($\delta = 0$ ppm); c: Literatur 1, 2, 3).

Tabelle 3: Charakteristische spektroskopische Unterschiede der Addukte (1), (3) und (5)

NMR-Spektren

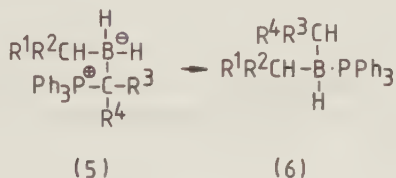
In den NMR-Spektren der Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukte (1) war die Kopplung der β -Wasserstoffatome mit dem Phosphoratom deutlich zu erkennen und konnte zur Beschreibung der Struktur herangezogen werden. Eine Voraussetzung dafür war, daß im Bereich $\delta = 1\text{-}2$ ppm nicht zu viele andere aliphatische Wasserstoffatome ein Resonanzsignal zeigen, da sonst durch diese Resonanzsignale und die Kopplungen der Protonen untereinander Überlappungen auftreten, wie dies beim Pentyldentriphenylphosphoran-Boranaddukt (1c) geschieht. Diese Voraussetzung ist bei den Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukten (5) verständlicherweise nicht mehr erfüllt. Die Wasserstoffatome

der am Boratom gebundenen Alkylkette treten bei genau diesen chemischen Verschiebungen in Resonanz. Damit geht jede sichtbare Multiplettaufspaltung verloren und man findet lediglich "Absorptionsberge".

Die Signale der aromatischen Protonen sind bei etwa $\delta = 7.6$ ppm anzutreffen.

Massenspektren

Für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren der Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte (5) gelten prinzipiell dieselben Überlegungen wie für die Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukte. Beide werden während der Messung Energien ausgesetzt. Die Addukte (5) lagern dabei teilweise zu den Dialkylboran-Triphenylphosphanaddukten (6) um, die im Massenspektrum Triphenylphosphan ergeben sollten.



Das wird auch beobachtet. Um auszuschließen, daß die untersuchte Verbindung freies Triphenylphosphan enthält, fertigt man ein ^{31}P -NMR-Spektrum derselben Probe an und kontrolliert, ob das Resonanzsignal des Triphenylphosphans zu finden ist. Sein Ausbleiben beweist, daß das im Massenspektrum gefundene Triphenylphosphan keine mitgeschleppte Verunreinigung ist, sondern daß es durch eine durch den Meßvergang bedingte Veränderung des Moleküls freigesetzt werden könnte. Weiterhin tritt zwischen dem Boratom und dem Kohlenstoffatom des Alkylidentriphenylphosphorananteils ein Bindungsbruch auf. Man findet die Massen der entsprechenden Ylide.

Statt eines einzelnen Molekülion-peaks ist ein Molekülionen-cluster zu sehen. Er wird verursacht durch die Isotopie des Bors. Seine beiden Isotopen ^{10}B und ^{11}B stehen im Verhältnis 1:4. Hinzu kommt die successive Abspaltung der am Bor gebundenen Wasserstoffatome. Daraus resultieren Molekülionen-cluster, die neben dem M^+ -Peak einen M^+-1 Peak und einen M^+-2 Peak aufweisen.

R^1	R^2	R^3	R^4	$^{31}\text{P-NMR (ppm)}$	$^{11}\text{B-NMR (ppm)}$	$\text{J}_{\text{BH}} (\text{Hz})$	IR (BH) cm^{-1}
d H	C_4H_9	H	CH_3	+32.8	-17.9	77.9	2220
b H	C_4H_9	H	C_2H_5	+31.5	-17.5	82.4	2215
a H	C_4H_9	H	C_3H_7	+31.7	-17.7	79.8	2230
c H	C_4H_9	H	C_5H_{11}	+31.9	-19.0	86.7	2250
e CH_3	CH_3	H	C_4H_9	+32.6	-14.4	78.9	2230

Tabelle 4: Spektroskopische Daten der Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte (5)

$^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren

In den $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren zeigen die Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte ein Resonanzsignal im Bereich von $\delta = +31$ ppm bis $\delta = +33$ ppm. Dies ist, wie nicht anders zu erwarten, derselbe Bereich, in dem auch die Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukte absorbieren.

In Tabelle 4 sind die chemischen Verschiebungen einiger Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte aufgeführt (bezogen auf H_3PO_4).

¹¹B-NMR-Spektren

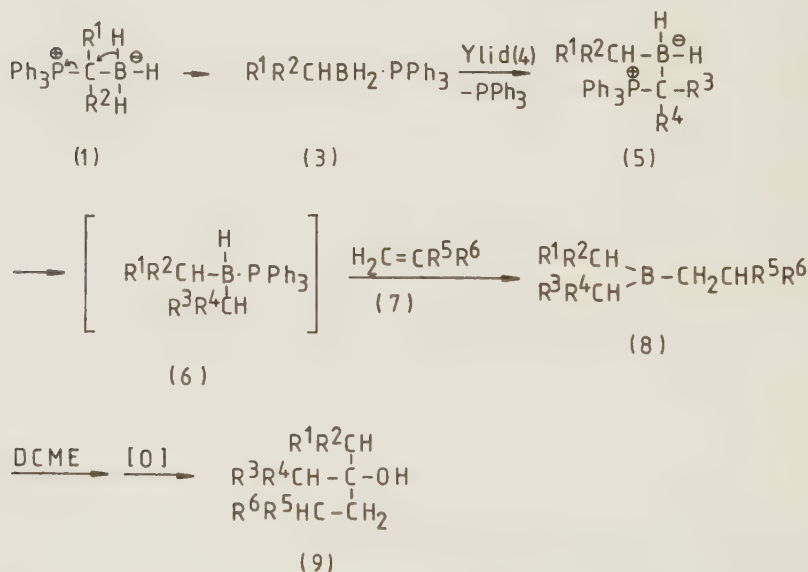
Alkyldentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte enthalten ein 4-fach koordiniertes Boratom. Es besitzt eine negative Ladung. Mit seinen zwei Wasserstoffatomen koppelt das Boratom, da es einen Spin von $3/2$ hat, zu einem Triplett. Die Resonanzsignale (bezogen auf $\text{BF}_3 \cdot \text{Diethyletherat}$) für das Boratom sind in Tabelle 4 aufgeführt, ebenso ihre Kopplungskonstanten.

3.7. Darstellung von tertiären Carbinolen mit drei verschiedenen Resten (9).

Einführung

In dieser Arbeit werden tertiäre Carbinole mit drei verschiedenen Resten nach folgendem Schema 4 dargestellt.

Schema 4:



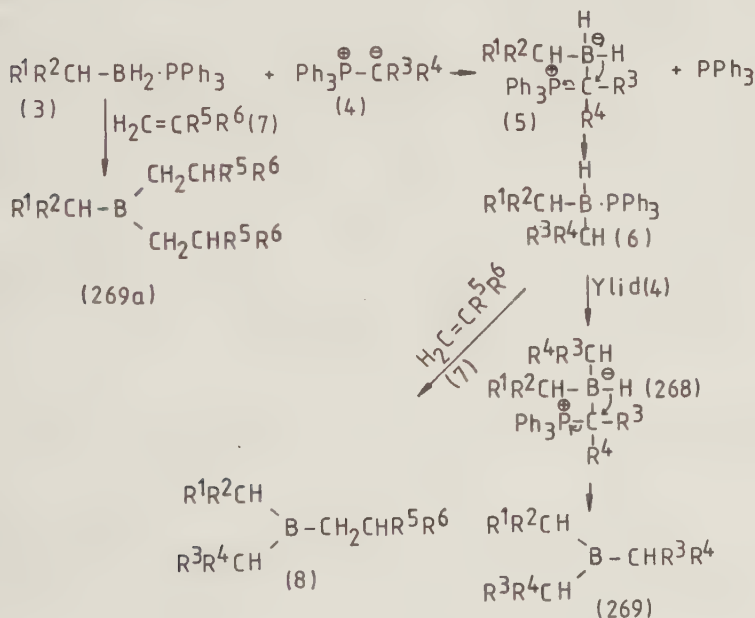
Ein Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt (1) wird zum Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukt (3) umgelagert. Durch die Umsetzung mit einem Ylid (4) bildet sich das Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukt (5). Es wird zum Dialkylboran-Triphenylphosphanaddukt (6) umgelagert, das ein Olefin (7) hydroboriert zum Trialkylboran (8) mit drei verschiedenen Resten. Dieses läßt sich durch die DCME-Reaktion und Oxidation in das Carbinol (9) überführen.

Primär mußten bei der Reaktion zwischen (3) und (4) zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen werden:

- a. Es bildet sich das Addukt (5).
- b. Das gebildete Addukt (5) lagert sich unter den experimentellen Bedingungen (teilweise) zum Dialkylboran (6) um.

Welche Konsequenzen die Möglichkeit b nach sich ziehen könnte, wird im Schema 5 dargestellt.

Schema 5:



Das Dialkylboran-Triphenylphosphanaddukt (6) addiert sich an ein Ylid (4) zum Alkylidentriphenylphosphoran-dialkylboranaddukt (268). Dieses braucht zu seiner Bildung zwei Mol Ylid

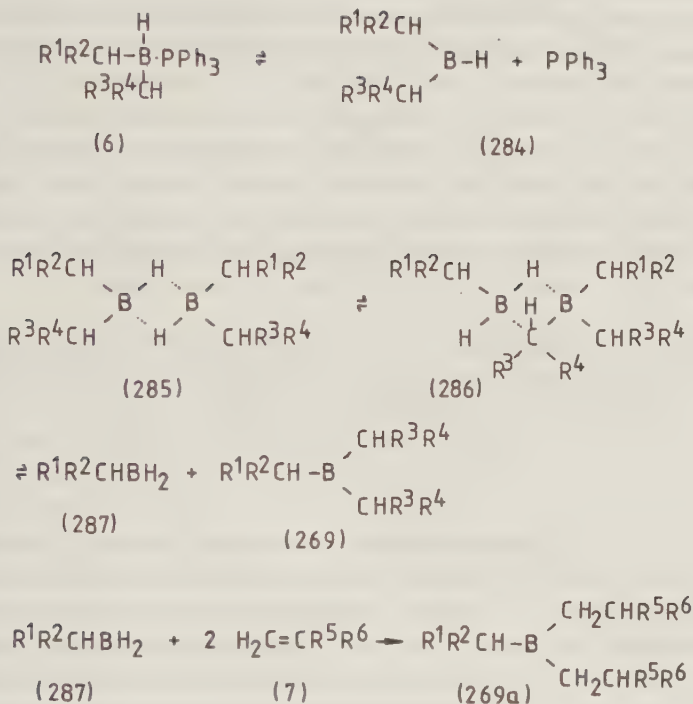
(4), deshalb bleibt eine zu ihm äquivalente Menge an (3) zurück, das nicht mit dem Ylid reagieren kann. Nach der Umlagerung der Ylidalkylboranaddukte (5) und (268) liegen ein Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukt (3), ein Dialkylboran-Triphenylphosphanaddukt (6) und ein Trialkylboran (269) vor. (3) hydroboriert ein Olefin (7) zu (269a) mit zwei verschiedenen Resten und (6) zu (8) mit drei verschiedenen Resten. Nach der DCME-Reaktion und Oxidation erhält man drei verschiedene Produkte, von denen zwei teilweise gemischte und eines das gewünschte Carbinol sind. In Arbeiten von Bestmann und Sühs ²⁾ wurde ein Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukt (3) und ein Alkylidentriphenylphosphoran (4) auf zwei verschiedene Arten zur Umsetzung gebracht. Einmal betrug die Reaktionszeit 16 h bei 60°C, das andere Mal 14 Tage bei 31°C. Die Ylidfarbe war bei diesen Bedingungen verschwunden. Das Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukt (5) wurde nicht isoliert und den Umlagerungsbedingungen für das Benzylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt unterworfen. Nach anschließender Hydroborierung, DCME-Reaktion und Oxidation wurden drei Produkte gefunden, von denen zwei teilweise gemischte und eines das gewünschte Carbinol war. Als Erklärung für die Produktverteilung wurden die in Schema 5 gezeigten Reaktionen vorgeschlagen.

Die Umwandlung des Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranadduktes (5) in das Trialkylboran (8) kann auf zwei Arten erfolgen:

- a. Das Olefin (7) wird nach der Umlagerung (5) $\longrightarrow$ (6) zugesetzt.
- b. Die Umlagerung (5) $\longrightarrow$ (6) wird in Gegenwart des Olefins (7) durchgeführt.

Bei a. ist die in Schema 6 gezeigte Konkurrenzreaktion denkbar.

Schema 6:



Das Dialkylboran-Triphenylphosphanaddukt (6) befindet sich im Gleichgewicht mit seiner dissoziierten Form (284). Liegt dieses Gleichgewicht weitgehend auf der Seite von (284), dann kann sich das Dimere (285) bilden. Dieses tauscht eine seiner Alkylgruppen aus über (286), das in ein Monoalkylboran (287) und ein Trialkylboran (269) dissoziiert. Führt man jetzt die Hydroborierung durch, dann erhält man neben diesem Trialkylboran (269) ein weiteres Produkt (269a). Kann dabei jede Alkylgruppe ausgetauscht werden, dann führen diese Reaktionen zu einer völligen Disproportionierung der Reaktionsprodukte und man erhält ein Gemisch aus 10 verschiedenen Carbinolen. Kann dabei eine Alkylgruppe aufgrund einer sterischen Hinderung,

z.B. die Isopropylgruppe, die bei der oben zitierten Arbeit als Monoisopropylboran-Triphenylphosphanaddukt eingeführt wurde, nicht an der Disproportionierung teilnehmen, dann erhält man drei verschiedene Carbinole, von denen eines das gewünschte Produkt ist.

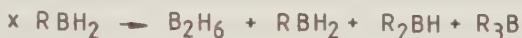
Diese Konkurrenzreaktion wird bei b. verhindert. Erfolgt die Umlagerung (5) $\longrightarrow$ (6) in Gegenwart eines Olefins, dann wird das, durch das Gleichgewicht (6) $\longrightarrow$ (284) in Freiheit gesetzte Dialkylboran sofort zum Trialkylboran (8) abgefangen. Dieses Trialkylboran unterliegt keiner Disproportionierung.

Im Folgenden werden vier Varianten zur Synthese von Carbinolen mit drei verschiedenen Resten nach Schema 4 entwickelt, die sich in der Reaktionsführung unterscheiden.

Variante A:

Zu Beginn der Untersuchungen war noch nicht bekannt, welche Bedingungen zur Bildung der Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte (5) erfüllt sein müssen. Die Untersuchungen von Bestmann und Sühs²⁾ zeigten, daß sowohl eine hohe Reaktionstemperatur als auch eine lange Reaktionszeit Nebenreaktionen hervorrufen. Eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur oder eine Verkürzung der Reaktionszeit bedeutet aber, daß die Ylidfarbe bestehen bleibt, denn ihr Verschwinden konnte nur durch die gewählten Reaktionsbedingungen bewirkt werden. Deshalb darf das Verschwinden dieser Farbe nicht als Endpunkt der Umsetzung betrachtet werden. Es ist auch unbekannt, unter welchen Bedingungen die Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte (5) zu den Dialkylboran-Triphenylphosphanaddukten (6) umlagern. Die Temperatur muß so hoch sein, daß die Umlagerung induziert wird, sie darf aber nicht so hoch sein, daß eine Disproportionierung nach Schema 6 schneller verläuft als die Hydroborierung der Dialkylboran-Spezies. Spätere Untersuchungen zeigen, daß der Schutz des Dialkylborans durch das

Triphenylphosphan gegen eine Disproportionierung wie bei den Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukten (3) nicht gewährleistet ist. Würden die Monoalkylborane frei, d.h. nicht komplexgebunden vorliegen, dann würden sie, wie die Grunds substanz Diboran, dimere Moleküle bilden, die untereinander ihre Alkyl- und Wasserstoffreste austauschen. Es würde sich ein Gemisch aus Diboran, Monoalkylboran, Dialkylboran und Trialkylboranen bilden.



Eine derartige Gemischbildung wird auch beobachtet, wenn man 0.5 Mol Diboran mit 1 Mol Olefin zusammenbringt ¹⁰⁸⁾.

Die größte Stabilität aller Triphenylphosphan-Boranaddukte zeigt das $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$. Bei ihm fand man Hinweise auf eine zusätzliche π -Bindung zwischen Bor und Phosphor, die P-B-Bindung ist stärker als es für eine σ -Bindung allein zu erwarten wäre. Läßt man 3 n HCl 3 h lang bei 150°C auf es einwirken, dann zeigen sich keinerlei Veränderungen am Molekül ¹⁰⁹⁾.

Einen spektroskopischen Beweis der Stabilisierung fanden Bestmann ²⁾ et al. im ^{31}P -NMR-Spektrum. Lagert man die Alkylidientriphenylphosphoran-Boranaddukte (1) um, dann verschwindet ihr Resonanzsignal und das des Monoalkylboran-Triphenylphosphanadduktes (3) taucht auf. Es besitzt eine angedeutete Dublettstruktur, ein Zeichen für die Kopplung des Boratoms mit dem Phosphoratom. Seine chemische Verschiebung unterscheidet sich deutlich von der des freien Triphenylphosphan.

Anders verhält es sich mit den Alkylidentriphenylphosphorano-monoalkylboranaddukten. Unterwirft man sie den Umlagerungsbedingungen der Ylid-Boranaddukte, so ist im ^{31}P -NMR-Spektrum nur das Resonanzsignal des freien Triphenylphosphan zu finden. Damit ist gezeigt, daß die P-B-Bindung in den Dialkylboran-Triphenylphosphanaddukten (6) wesentlich schwächer sein muß als in (3).

Für die Variante A werden folgende Reaktionsbedingungen festgesetzt:

Lösungsmittel Tetrahydrofuran, Reaktionszeit für die Umsetzung des Monoalkylboran-Triphenylphosphanadduktes (3) mit dem Alkylidentriphenylphosphoran (4) 18 h bei 40°C, dann wird ein Äquivalent Olefin (7) zugegeben und die Temperatur für 24 h auf 65°C erhöht. Nach Abtrennen des Triphenylphosphans als Methyltriphenylphosphoniumjodid, DCME-Reaktion und Oxidation erhält man das Carbinol (9).

Variante B:

Als eigene Arbeiten ergeben, daß sich Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte (5) in Benzol darstellen lassen, wird Synthese der tertiären Carbinole von diesen Addukten ausgehend durchgeführt.

Für die Variante B werden folgende Reaktionsbedingungen festgelegt:

Lösungsmittel Tetrahydrofuran, ein Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukt (5) und ein Olefin (7) werden für 24 h auf 65°C erwärmt und anschließend das Triphenylphosphan als Methyltriphenylphosphoniumjodid entfernt. Nach der DCME-Reaktion und Oxidation erhält man das Carbinol (9).

Variante C:

Schließlich zeigen eigene Arbeiten, daß sich die Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte (5) in Tetrahydrofuran bereits nach 1 h Reaktionszeit bei 40°C bilden. Um die Frage zu beantworten, ob diese Addukte bei höherer Temperatur schneller umlagern, wird ein Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukt (3) und ein Alkylidentriphenylphosphoran (4) in Tetrahydrofuran zum Addukt (5) umgesetzt und das Lösungsmittel durch Toluol ersetzt. Nach Zugabe von einem Olefin (7) wird die Lösung für

25 min auf 100°C erwärmt, abgekühlt und das ^{11}B -NMR-Spektrum aufgenommen. Dabei zeigt es sich, daß das Signal für das Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukt (5) fast ganz verschwunden und ein neues Signal bei $\delta = 80$ ppm aufgetaucht ist. Der Bereich dieser chemischen Verschiebung ist typisch für Trialkylborane. Während des Erwärmens verdunkelt sich die rote Farbe der Lösung stark. (Ein Phänomen, das auch bei den Varianten A, B und bei der später beschriebenen Variante D zu beobachten ist.) Verlängert man die Umlagerungszeit auf 40 min, dann verschwindet die rote Farbe und die Lösung wird gelb.

Für die Variante C werden folgende Reaktionsbedingungen festgelegt:

Ein Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukt (3) und ein Alkylidentriphenylphosphoran (4) werden 1 h bei 40°C in Tetrahydrofuran gerührt und das Lösungsmittel durch Toluol ersetzt. Nach Zugabe vom Olefin (7) wird die Lösung für 40 min auf 100°C erwärmt. Anschließend entfernt man das Triphenylphosphan als Methyltriphenylphosphoniumjodid und erhält nach der DCME-Reaktion und Oxidation das Carbinol (9).

Variante D:

Analog zu Variante B wird die Synthese der tertiären Carbinole ausgehend von den Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukten (5), aber bei einer höheren Umlagerungstemperatur durchgeführt.

Für die Variante D werden folgende Reaktionsbedingungen festgelegt:

Ein Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukt (5) und ein Olefin (7) werden in Toluol für 40 min auf 100°C erwärmt. Anschließend wird das Triphenylphosphan als Methyltriphenylphosphoniumjodid entfernt. Nach der DCME-Reaktion und Oxidation erhält man das Carbinol (9).

3.7.1. Diskussion der Ergebnisse

Bei den Varianten A und C verläuft die Synthese über 6 Stufen, bei den Varianten B und D über 4 Stufen. Im ersten Fall liegen die durchschnittlichen Ausbeuten an Carbinol (9) bei 26 % bzw. 27 %, im zweiten Fall bei 24 % bzw. 31 %. Ein direkter Vergleich dieser Zahlen wäre erlaubt, wenn sich das Ausgangsprodukt der Varianten B und D zu 100 %, bezogen auf das Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt (1) bilden würde. Das ist aber nicht der Fall. Berücksichtigt man die Ausbeutezahlen an isoliertem Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukt (5), dann zeigen die Varianten A und C bessere Ergebnisse. Beide unterscheiden sich hinsichtlich der Ausbeute nicht signifikant, doch benötigt die Variante C zu ihrer Durchführung wesentlich weniger Zeit und ist damit allen anderen Varianten vorzuziehen. Tertiäre Carbinole, die gemäß Schema 5 und Schema 6 durch DCME-Reaktion und Oxidation der Trialkylborane (269) und (269a) entstehen könnten, werden nicht gefunden.

In Tabelle 5 sind die dargestellten Carbinole (9) aufgeführt.

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Varianten (Ausbeute %)				
						A	B	C	D	
a	H	C ₄ H ₉	H	C ₃ H ₇	H	C ₈ H ₁₇	26	31	29	26
b	H	C ₄ H ₉	H	C ₂ H ₅	H	C ₈ H ₁₇	22	29	24	32
c	H	C ₄ H ₉	H	C ₅ H ₁₁	H	C ₈ H ₁₇	19	–	25	–
d	H	C ₄ H ₉	H	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇	29	11	30	26
e	CH ₃	CH ₃	H	C ₄ H ₉	H	C ₈ H ₁₇	32	23	25	39

Tabelle 5: Nach den Varianten A, B, C und D dargestellte Carbinole (9).

Die Ausbeutezahlen werden durch eine gaschromatographische Analyse der Oxidationslösung erhalten. Sie beziehen sich bei den Varianten A und C auf (1), bei den Varianten B und D auf (5).

3.7.2. Spektroskopische Daten der Carbinole

IR-Spektren

Die IR-Spektren der tertiären Carbinole sind gekennzeichnet durch eine starke OH-Absorption bei $\tilde{\nu} = 3400 \text{ cm}^{-1}$. Die Alkylgruppen weisen zwischen $\tilde{\nu} = 2800 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ eine sehr starke CH-Valenzschwingung auf. Um $\tilde{\nu} = 1470 \text{ cm}^{-1}$ zeigen sie eine CH-Deformationsschwingung, bei $\tilde{\nu} = 1380 \text{ cm}^{-1}$ die symmetrische CH_3 -Deformationsschwingung. Bei $\tilde{\nu} = 1120 \text{ cm}^{-1}$ findet sich eine schwache C-O-Valenzschwingung. Die Alkylgruppen rufen ferner bei $\tilde{\nu} = 700 \text{ cm}^{-1}$ einige wenig intensive CH_2 -Rocking-Schwingungen hervor.

NMR-Spektren

Durch die Kopplung der Wasserstoffatome und die Gleichheit der chemischen Verschiebungen ist keine Multiplettaufspaltung mehr zu erkennen. So treten die CH_3 -Protonen bei $\delta = 0.9 \text{ ppm}$ und die CH_2 -Protonen bei $\delta = 1.4 \text{ ppm}$ in Resonanz. Das Signal für das Hydroxidproton dürfte von diesen Signalen überlappt werden.

GC

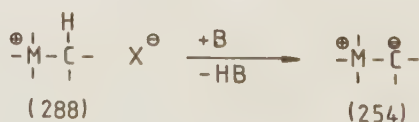
Man löst die Carbinole in der 10-fachen Menge Hexan und analysiert sie auf einer OV-17 Säule, 5 % auf Chromosorb (ID = 2 mm, Länge = 2 m) in einem Packard Modell 427 mit folgendem Programm: $140^\circ\text{C}/5 \text{ min} - 4^\circ\text{C}/\text{min} - 270^\circ\text{C}/\text{f.h.}$ und auf einer SE 54 Glaskapillarsäule (Länge = 50 m) in einem Perkin Elmer Sigma 1 mit einem Perkin Elmer 1 Analyser mit folgendem Programm: $140^\circ\text{C}/5 \text{ min} - 10^\circ\text{C}/\text{min} - 270^\circ\text{C}/\text{f.h.}$. Die Carbinole werden nach 15-20 min detektiert.

Massenspektren

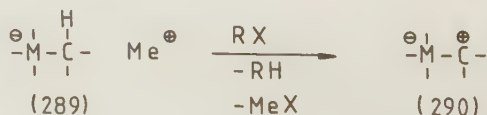
Die Massenspektren der tertiären Carbinole weisen ein typisches Zerfallsmuster auf. Der M^+ -Peak ist von relativ geringer Intensität, ebenso der $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ -Peak. Charakteristisch ist dagegen die Abspaltung der Alkylgruppen, die zu tertiären Radikationen mit großer Stabilität führt. Die Abspaltung der Alkylgruppen erfolgt dabei statistisch, so daß man drei etwa gleich große Peaks erhält.

3.8. Versuche, die Umlagerung der Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukte und der Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte bei Raumtemperatur zu induzieren

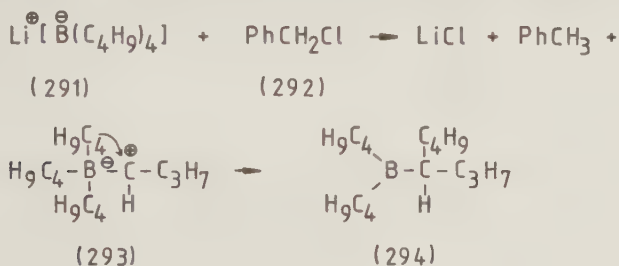
Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukte (1) und Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte (5) können sich durch eine 1.2-Hydridverschiebung vom Bor zum Kohlenstoff zu den Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukten (3) bzw. den Di-alkylboran-Triphenylphosphanaddukten (6) umlagern. Die Umlagerung wird durch einfaches Erwärmen herbeigeführt. Gleichzeitig mit der 1.2-Hydridverschiebung tritt das Triphenylphosphan als neutrale Abgangsgruppe aus. Es ist von Interesse, ob diese Umlagerung auch bei Raumtemperatur induziert werden kann. Ausgangspunkt für die dazu durchgeführten Versuche ist das inverse Verhalten von "Onium"-Komplexen und "At"-Komplexen bezüglich der Protonen- bzw. Hydridbeweglichkeit des α -C-H-Atoms. Enthalten die "Onium"-Komplexe (288) z.B. Phosphor oder Stickstoff als Zentralatom, dann ist infolge induktiver Wirkungen die Bindung des α -C-H-Atoms gelockert. Geeignete Basen sind in der Lage, dieses Wasserstoffatom zu abstrahieren und so ein "Onium"-Ylid (254) zu bilden.



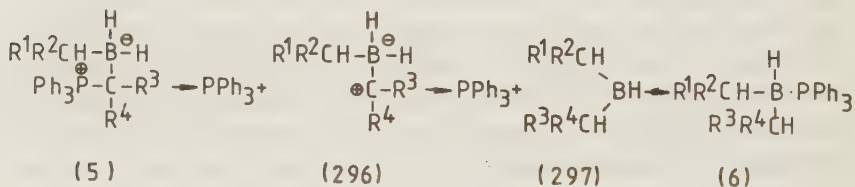
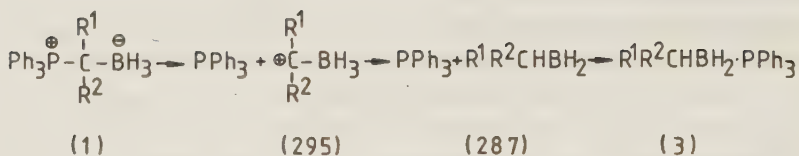
Das Zentralatom trägt die positive Ladung, das α -C-Atom die negative Ladung. Bei den "At"-Komplexen (289) ist das α -C-H-Atom hydridisch gelockert. Geeignete Hydridakzeptoren eliminieren dieses Wasserstoffatom.



Die Verbindungen (290) werden als "Antiylide", "At"-Ylide oder inverse Ylide bezeichnet. Ist M in (289) ein Bor-Atom, dann liegen die sogenannten Boranate vor. Mit diesen Verbindungen haben Hesse ¹¹⁰⁾ und Mitarbeiter hinsichtlich der Abstraktion des α -Wasserstoffatoms gearbeitet. Sie setzten Lithium-tetra-butylboranat (291) mit Benzylchlorid (292) um. Dabei kommt es zur Abscheidung von Lithiumchlorid und der Reduktion des Benzylchlorids. Das Hydridion stammt von einem zum Boratom α -ständigen Kohlenstoffatom. Danach liegt das Bor-Ylid (293) vor, das sich in einer intramolekularen, anionotropen 1.2-Wanderung eines Butylrestes vom negativ geladenen Boratom zum positiv geladenen Kohlenstoffatom zu (294) umlagert. Die nach der Oxidation der Reaktionslösung gefundenen Alkohole sprechen für diesen Mechanismus.

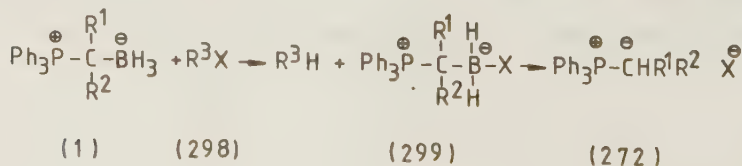


Im Gegensatz zu den Boranat-Komplexen muß bei den Alkyliden-triphenylphosphoran-Boranaddukten (1) und den Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukten (5) kein Wasserstoffatom, sondern die Triphenylphosphangruppe eliminiert werden. Zurück blieben die inversen Ylide (295) und (296). Würde in diesen Verbindungen ein Hydrid-Ion vom Bor- zum Kohlenstoffatom wandern, dann würden ein Monoalkylboran (287) bzw. ein Dialkylboran (297) vorliegen, die mit dem Triphenylphosphan rekombinieren könnten zu den Addukten (3) und (6).



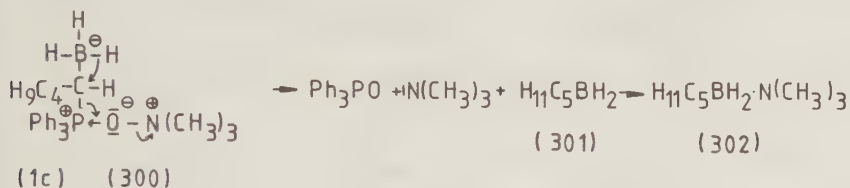
Würde das Triphenylphosphan bei der Abtrennung irreversibel verändert, z.B. durch Derivatisierung zum Triphenylphosphanoxid oder einem Phosphoniumsalz, könnte es nicht mehr zur Bildung der Addukte kommen.

Die Schwierigkeit besteht darin, einen Weg zu finden, das Triphenylphosphan abzutrennen und den reaktiven Boranatanteil intakt zu lassen. Einen ersten Versuch führten Bestmann ²⁾ et al. durch. Sie setzten ein Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt (1) mit einem Alkylhalogenid (298) in Gegenwart von zwei Äquivalenten Olefin um, die vom Monoalkylboran (287) hydroboriert werden sollten. Die Reaktion folgte jedoch einem anderen Weg. Das Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt (1) reduzierte das Alkylhalogenid (298). Weiterhin bildete sich in fast quantitativer Ausbeute das Phosphoniumsalz (272) sowohl bei hydrolytischer wie nicht hydrolytischer Aufarbeitung der Reaktionslösung. Als Erklärung wurde vorgeschlagen, daß sich das Halogenidanion an das Boratom anlagert zur Verbindung (299), diese spontan dissoziiert, gleichzeitig HBr absplaltet und das Phosphoniumsalz entsteht.



Umsetzung von Pentylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt mit Trimethylaminoxid

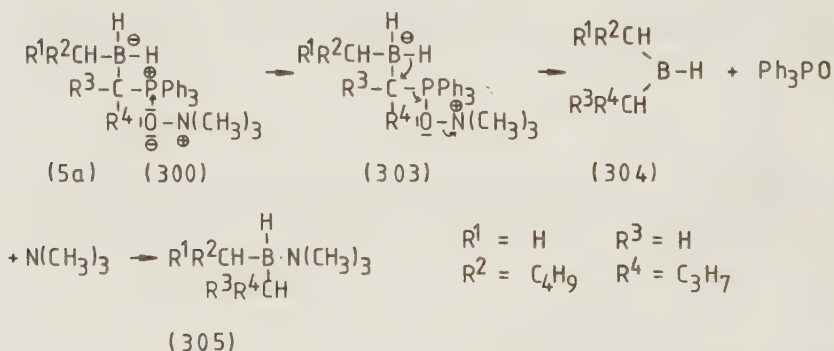
Eine Möglichkeit, das Triphenylphosphan auf chemischem Wege abzutrennen, sollte durch die Umsetzung von Pentylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt (1c) mit Trimethylaminoxid (300) untersucht werden. Dazu ließ man beide Komponenten 24 h lang bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran zur Reaktion kommen. Das Sauerstoffatom des Trimethylaminoxids (300) ist negativ polarisiert. Es sollte sich an das positiv geladene Phosphoratom in (1c) anlagern.



Würde jetzt ein Hydridion vom Bor- zum Kohlenstoffatom wandern und gleichzeitig die Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Phosphoratom sich öffnen, um die Einfachbindung zwischen dem Phosphoratom und dem Sauerstoffatom zu einer Doppelbindung zu machen, dann müßte nur noch das Bindungselektronenpaar zwischen dem Sauerstoff- und dem Stickstoffatom auf die Trimethylamingruppe übergehen. Damit läge ein Monopentylboran (301), Triphenylphosphanoxid und Trimethylamin vor. Das Trimethylamin könnte mit dem Monopentylboran rekombinieren zum Monopentylboran-Trimethylamin-Addukt (302). Nach 24-stündigem Rühren wurde das THF abgezogen und vom Rückstand ein IR-Spektrum aufgenommen. Aus ihm sieht man, daß die B-H-Valenzschwingung des Pentylidentriphenylphosphoran-Boranadduktes (1c) unverändert geblieben ist, die Reaktion hat also nicht stattgefunden. Triphenylphosphanoxid ist nicht zu finden.

Umsetzung von Butylidentriphenylphosphoran-monopentylboranaddukt mit Trimethylaminoxid

In einem weiteren Versuch sollte die Reaktion zwischen einem Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukt mit Trimethylaminoxid studiert werden. Dazu ausgewählt wurde Butylidentriphenylphosphoran-monopentylboranaddukt (5a). Das Trimethyl-

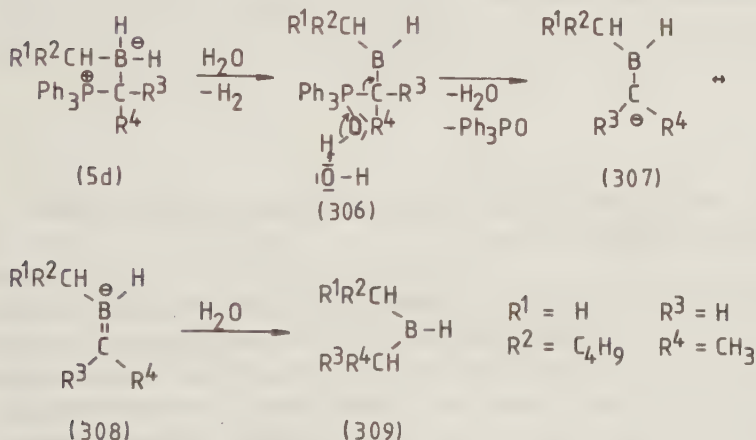


aminoxid (300) sollte sich mit seinem negativ polarisierten Sauerstoffatom an den positiv geladenen Phosphor in (5a) anlagern und die Verbindung (303) entstehen. Wandert nun ein Hydridion vom Boratom zum Kohlenstoffatom und lagert sich die Bindung zwischen diesem Kohlenstoffatom und dem Phosphoratom zum Sauerstoffatom hin um, dann müßte nur noch das Bindungselektronenpaar zwischen dem Sauerstoff- und dem Stickstoffatom auf die Trimethylamino-Gruppe übergehen. Dann würde das Dialkylboran (304), Triphenylphosphanoxid und Trimethylamin vorliegen. Das Trimethylamin könnte mit dem Dialkylboran (304) rekombinieren zum Dialkylboran-Trimethylaminaddukt (305). Nach 21 h Rühren in THF bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt und vom Rückstand ein IR-Spektrum aufgenommen.

Es ist weder Triphenylphosphanoxid noch eine Veränderung der B-H-Valenzschwingung zu sehen. Die Reaktion hat nicht stattgefunden.

Hydrolyse von Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboran- addukten

Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukte sind hydrolysebeständige Verbindungen. Wie es sich damit bei den Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukten verhält, wird im Folgenden untersucht. Dazu wird eine Probe aus Ethylidentriphenylphosphoran-monopentylboranaddukt (5d) 15 Tage lang in reinem Wasser bei Raumtemperatur digeriert. Eine Hydrolyse hätte auf folgende Weise vonstattengehen können:

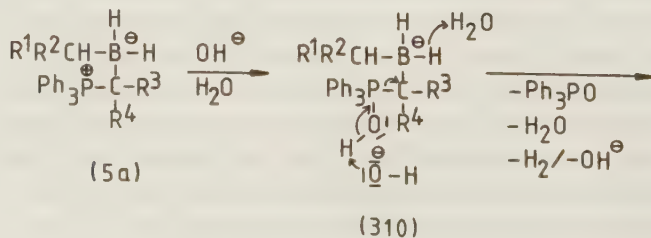


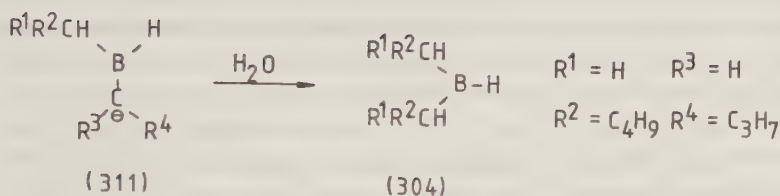
Ein Molekül H_2O müßte von (5d) reduziert werden. Wasserstoff könnte entweichen und das zurückbleibende Hydroxid-anion sich an das Phosphoratom addieren zu (306). Ein weiteres Hydroxid-anion, welches auch aus der Eigendissoziation des Wassers stammen könnte, müßte aus (306) ein Proton aus der Hydroxidgruppe abstrahieren. Das Bindungselektronenpaar zwischen dem Proton und dem Sauerstoffatom würde sich zum Phosphoratom umlagern. Würde sich nun die Bindung zwischen dem Phosphoratom und dem benachbarten Kohlenstoffatom lösen, dann erhielte man einerseits Triphenylphosphanoxid, und wenn das Bindungselek-

tronenpaar zum Kohlenstoff überginge, das Anion (307). Dieses müßte sich durch die Ausbildung einer Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung zu (308) stabilisieren können. (308) unterläge anschließend der Hydrolyse, das negativ geladene Kohlenstoffatom müßte vom H_2O protoniert werden. Als Reaktionsprodukte müßten Triphenylphosphanoxid und das Dialkylboran (309) zu finden sein, ebenso eine Veränderung der B-H-Valenzschwingung des Ethylidentriphenylphosphoran-monopentylboranadduktes (5d). Vom äußerlich unveränderten Feststoff wird ein IR-Spektrum aufgenommen. Man findet weder Triphenylphosphanoxid noch eine Veränderung der B-H-Valenzschwingung. Demnach sind die Alkyldentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte (5) hydrolysebeständig.

Umsetzung von Butylidentriphenylphosphoran-monopentylboranaddukt mit NaOH / H_2O

Nachdem sich die Alkyldentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte (5) in reinem Wasser als hydrolysebeständig erwiesen haben, sollte untersucht werden, wie ihr Verhalten gegen wäßrige NaOH ist. Dazu wurde Butylidentriphenylphosphoran-monopentylboranaddukt (5a) in THF gelöst, eine äquivalente Menge fester NaOH und einige Tropfen H_2O zugegeben. Folgende Reaktionen hätten stattfinden können:

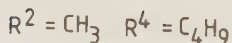
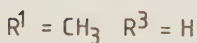
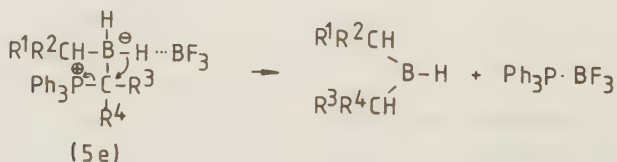




Ein Hydroxidion könnte sich an das positiv geladene Phosphoratom in (5a) addieren zu (310). Während ein an das Boratom gebundenes Wasserstoffatom mit einem Proton aus dem Wasser zu Wasserstoff reagieren würde, könnte ein zweites Hydroxidion das Proton der OH-Gruppe in (310) abstrahieren. Dann sollte sich das Elektronenpaar, das dieses Proton und das Sauerstoffatom verbindet, zum Phosphoratom umlagern und das Elektronenpaar zwischen dem Phosphoratom und dem benachbarten Kohlenstoffatom zum Kohlenstoffatom übergehen. Würden diese Reaktionen ablaufen, würde man neben Wasserstoff, einem Hydroxidion, Wasser und Triphenylphosphanoxid das Anion (311) erhalten. Dieses Anion (311) könnte vom H_2O zum Dialkylboran (304) protoniert werden. Dann müßte man sowohl Triphenylphosphanoxid als auch eine Veränderung der B-H-Valenzschwingung finden. Nach 22 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen und ein IR-Spektrum aufgenommen. Seine Analyse zeigt, daß die Alkyldentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte (5) gegen alkalische Hydrolyse unempfindlich sind.

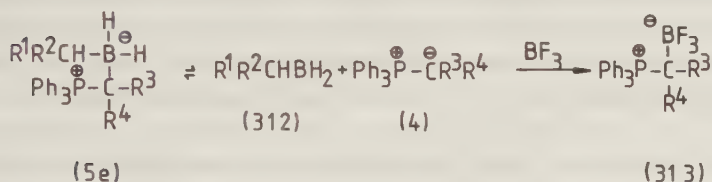
Umsetzung von Pentylidentriphenylphosphoran-monoisopropylboranaddukt mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Diethyletherat}$

BF_3 ist eine Lewis-Säure. Mit Elektronendonatoren bildet es Komplexe wie das $\text{BF}_3 \cdot \text{Diethyletherat}$ oder das $\text{BF}_3 \cdot \text{Triphenylphosphanaddukt}$. Die am Bor gebundenen Wasserstoffatome der Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte (5) sind negativ polarisiert. Nähert sich ihnen ein BF_3 -Molekül, dann sollte es zu einer Wechselwirkung kommen. Dadurch würde die Bindung zwischen einem der Wasserstoffatome und dem Boratom gelockert werden und die 1.2-Hydridverschiebung vom Bor zum Kohlenstoff könnte erleichtert sein. Das Hydridion könnte die Triphenylphosphangruppe substituieren, die dann vom $\text{BF}_3 \cdot \text{Triphenylphosphanaddukt}$ abgefangen wird. Diese Hypothese wurde am Pentylidentriphenylphosphoran-monoisopropylboranaddukt (5e) überprüft.



Wenn die Reaktion so verliefte, müßte man das $\text{BF}_3 \cdot \text{Triphenylphosphanaddukt}$ finden, dies ist aber nicht der Fall. In eine Lösung des Pentylidentriphenylphosphoran-monoisopropylboranadduktes in THF wurde $\text{BF}_3 \cdot \text{Diethyletherat}$ gegeben. Dabei erwärmte sich die Lösung stark. Sie wurde 25 h bei Raumtemperatur gerührt. Da die Erwärmung auch nur die Lösungswärme des $\text{BF}_3 \cdot \text{Diethyletherates}$ in THF gewesen sein könnte und kein Niederschlag zu sehen war, wurde die Temperatur für 22 h auf 65 °C erhöht. Normalerweise tritt bei der Erwärmung der Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte eine tief-dunkelrote

Farbe auf, die diesmal jedoch ausblieb. Aus der Reaktionslösung konnte ein Feststoff isoliert werden, der sich als Pentylidentriphenylphosphoran-BF₃-Addukt erwies. Damit scheint folgender Reaktionsablauf plausibel: Das Pentylidentriphenylphosphoran-monoisopropylboranaddukt (5e) ist zu einem kleinen Teil dissoziiert in das Ylid (4) und das Monoisopropylboran (312). Wird das Ylid (4) durch BF₃ zum Pentylidentriphenylphosphoran-BF₃-Addukt (313) abgefangen, dann wird dieses Gleich-



gewicht vollständig nach rechts verschoben und man erhält (313) in quantitativer Ausbeute, was der Fall ist. Diese Dissoziation der Alkyldentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte dürfte bei jeder Umsetzung mit neutralen Lewis-Säuren zu einer Zerstörung des Ausgangsproduktes führen.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeines

Sämtliche Arbeiten mit Alkylidentriphenylphosphoranen und Alkylboranen verlangen den sorgfältigsten Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit. Sie werden unter handelsüblichem, nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Benzol, Toluol, Diethylether, Tetrahydrofuran, Hexan und Petrolether trocknet man mit Al_2O_3 , Chlorbenzol mit Calciumchlorid vor. Die erstgenannten Lösungsmittel rückfließt man über Natrium mit Benzophenon, Chlorbenzol über Phosphorpentoxid. Sie werden im Stickstoffstrom abdestilliert und unter Schutzgas aufbewahrt.

Für GC/MS-Analysen stand eine Gaschromatographie-Massenspektrometer Kombination Modell Finnigan 3200 E mit Finnigan Data System 6000 zur Verfügung. Die GC-Analysen erfolgten mit einem Perkin Elmer Sigma 1 Gaschromatographen (Split, N_2 , FID) mit der Kapillarsäule SE 54, Länge 50 m und einem Packard, Modell 427 mit der Säule OV 17, 5 % auf Chromosorb (ID = 2 mm, Länge = 2 m), FID, N_2 . Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Jeol A 60 der Fa. Jeol, Tokyo, die IR-Spektren mit einem Beckman Acculab A 3 aufgenommen. Die ^{31}P - und ^{11}B -NMR-Spektren wurden mit einem Jeol PS 100 der Fa. Jeol, Tokyo erhalten. Die Massenspektren lieferte ein Varian MAT, Model CH - 4 B (EFO-4B-Quelle) 70 eV, die Elementaranalysen ein Verbrennungsautomat Heraeus, C-H-N.

4.2. Darstellung der Phosphoniumsalze (272)

Darstellung primärer Phosphoniumsalze ⁹⁷⁾

1 Mol Triphenylphosphan und 1 Mol Alkylhalogenid werden in 1 l trockenem Benzol in einem 2 l Rundkolben gelöst und unter Rühren 2 - 4 Tage gerückflußt. Dabei fallen die Phosphoniumsalze aus. Man kühlt auf Raumtemperatur ab und füllt den Kolben zur Vervollständigung der Fällung mit Diethylether auf. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Salz wird dann in Methylenchlorid gelöst und mit Diethylether gefällt. Der Niederschlag wird erneut abgesaugt und vorsichtig im Ölpumpenvakuum getrocknet. Verbleibende Spuren an Feuchtigkeit werden durch Trocknen im Ölpumpenvakuum über P_2O_5 bei 80°C entfernt. Die auf diese Weise dargestellten Salze sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Darstellung des Isopropyltriphenylphosphoniumbromids (272a) ¹⁰⁰⁾

72.00 g (274.81 mmol) Triphenylphosphan und 34.00 g (276.42 mmol) Isopropylbromid werden in einem Bombenrohr für 4 Tage auf 120-150°C erwärmt. Der Feststoff wird mit Methylenchlorid gelöst und mit Diethylether gefällt.

Ausbeute: 98.00 g (93 %), Smp. 235°C, (Lit. ¹⁰⁰⁾ 238-239°C)

Tabelle 6: Dargestellte Phosphoniumsalze (272)

R^1	R^2	X	Ausbeute (%)	Smp. (°C)	Lit.	Smp. (°C)
H	CH ₃	Br	80	203	111)	205-206
H	C ₂ H ₅	Br	89	227	115)	229
H	C ₃ H ₇	Br	78	240	111)	244-245
H	C ₄ H ₉	Br	82	164	114)	165-167
H	C ₅ H ₁₁	Br	86	199	113)	198-200
H	Ph	Cl	80	320	112)	325-328

4.3. Darstellung der Alkylidentriphenylphosphorane (4) ^{103, 104)}

In einen 500 ml Rundkolben mit Rührfisch und Stickstoffaufsatz werden 300 ml Ammoniak einkondensiert. In diese Lösung gibt man 180 mmol Natrium und einige Spatelspitzen Fe(III)-nitrat $\cdot$ 9 H₂O. Wenn die Farbe von blau nach grau umgeschlagen ist, werden 150 mmol gut getrocknetes Phosphoniumsalz zugegeben. Nachdem der Ammoniak abgedampft ist, nimmt man den Rückstand in 250 ml trockenem Benzol auf und erhitzt die Ylidlösung 1-2 h lang zum Sieden. Dann wird vom Unlöslichen abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt.

4.4. Darstellung der Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukte (1) ^{2, 3)}

100 mmol Alkylidentriphenylphosphoran werden in einem inerten Lösungsmittel gelöst. Unter Eiskühlung läßt man 100 mmol eines BH₃-Komplexes zutropfen und rührt einige Stunden bei Raumtemperatur. Dann wird der gebildete Niederschlag abfiltriert und umkristallisiert.

Isopropylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt (1d)

Aus 36.60 g (120 mmol) Isopropylidentriphenylphosphoran in 80 ml abs. Diethylether und 16 ml (125 mmol) 7.8 molarer BH₃ $\cdot$ 1.4-Thioxan-Lösung. Nach 3 h wird der Niederschlag abfiltriert und aus CH₂Cl₂/Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 34.90 g (92 %), Smp. 110°C (Lit. ^{2, 3)} 113°C).

IR (KBr): 3070 (Ph-H), 2960 (C-H), 2930 (C-H), 2870 (C-H), 2260 (B-H), 2210 (B-H), 1485, 1440, 1135, 1100, 1000, 750, 710, 690.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.50 (d = ³J_{PH} = 20 Hz, 6H, CH₃), 7.67

(mc, 15H, Ph-H).

MS (70 eV): $m/e = 318 (M^+-3H)$, $303 (M^+-BH_3)$, $262 (Ph_3P^+)$.

Benzylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt (1b)

Aus 28.00 g (80 mmol) Benzylidentriphenylphosphoran in 100 ml abs. Benzol und 45 ml (81 mmol) 1.8 molarer $BH_3 \cdot THF$ -Lösung. Nach 20 h wird der Niederschlag abfiltriert und aus CH_2Cl_2 /Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 27.00 g (93 %), Smp. $142^\circ C$ (Lit. ⁸³) $144-147^\circ C$.

IR (KBr): 3050 (Ph-H), 2260 (B-H), 2205 (B-H), 1480, 1430, 1125, 1100, 1000, 745, 710, 685.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.73$ (mc, 1H, C-H), 7.13 (s, 5H, Ph-H), 7.56 (mc, 15H, Ph-H).

MS (70 eV): $m/e = 366 (M^+)$, $365 (M^+-H)$, $364 (M^+-2H)$, $363 (M^+-3H)$, $352 (M^+-BH_3)$, $262 (Ph_3P^+)$.

Ethylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt (1a)

Aus 50.80 g (175 mmol) Ethylidentriphenylphosphoran in 250 ml abs. Benzol und 100 ml (180 mmol) 1.8 molarer $BH_3 \cdot THF$ -Lösung. Nach 15 h wird der Niederschlag abfiltriert und aus CH_2Cl_2 /Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 39.00 g (73 %), Smp. $170^\circ C$ (Lit. ⁸³) $171-172^\circ C$.

IR (KBr): 3080 (Ph-H), 2980 (C-H), 2940 (C-H), 2880 (C-H), 2270 (B-H), 2220 (B-H), 1490, 1440, 1140, 1100, 1000, 750, 715, 690.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.27$ (d, $J = 7$ Hz, 1.5 H, CH_3), 1.63 (d, $J = 7$ Hz, 1.5 H, CH_3), 2.33 (mc, 1H, C-H), 7.63 (mc, 15H, Ph-H).

MS (70 eV): $m/e = 304 (M^+)$, $303 (M^+-H)$, $302 (M^+-2H)$, $301 (M^+-3H)$, $290 (M^+-BH_3)$, $262 (Ph_3P^+)$.

Pentylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt (1c)

Aus 43.00 g (129 mmol) Pentylidentriphenylphosphoran in 75 ml abs. Benzol und 16.5 ml (129 mmol) 7.8 molarer $\text{BH}_3 \cdot 1.4\text{-Thioxan-}$ Lösung. Dann wird mit 75 ml Diethylether aufgefüllt und der Niederschlag nach 48 h abfiltriert. Umkristallisiert wird aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Diethylether}$.

Ausbeute: 36.70 g (82 %), Smp. 126°C .

IR (KBr): 3050 (Ph-H), 2940 (C-H), 2920 (C-H), 2840 (C-H), 2250 (B-H), 2200 (B-H), 1480, 1430, 1130, 1100, 1000, 740, 720, 680.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.6-2.0 (mc, 10H, C-H), 7.66 (s, 15H, Ph-H).

MS (70 eV): m/e = 346 (M^+), 345 (M^+-H), 344 (M^+-2H), 343 (M^+-3H), 332 (M^+-BH_3), 262 (Ph_3P^+).

$^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO): δ = +33.3 ppm.

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{BP}$ (346.3)	Ber. C 79.77	H 8.17
	Gef. C 79.72	H 8.08

4.5. Darstellung einer $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung 42, 106, 107, 45)

Ein 2 l Dreihalskolben mit N_2 -Ansatz wird mit einem 500 ml Tropftrichter mit Druckausgleich, einem KPG-Rührer und einem Aceton-Trockeneiskühler ausgerüstet. Vom Aceton-Trockeneiskühler führt ein Dreiwegehahn zu zwei hintereinandergeschalteten Kühlfallen und einem Quecksilberventil mit Rückschlag-sicherung. Das Quecksilber wird mit Aceton überschichtet. In die erste Kühlfalle gibt man 1 g NaBH_4 und so viel Diglyme, daß es 2-3 cm hoch steht. Die zweite Kühlfalle wird mit einer Aceton-Trockeneiskältemischung auf -78°C heruntergekühlt. Von ihr aus führt ein Glasrohr mit Sinterglaseinsatz in einen 2 l Kolben mit 2 N_2 -Ansätzen. Über einen der beiden N_2 -Ansätze wird ein ebenfalls mit Aceton beschichtetes Quecksilberventil angeschlossen. Der 2 l Kolben wird mit etwa 1 l abs. Tetrahydrofuran gefüllt und mit Eis auf 0°C gekühlt. In den 2 l Dreihalskolben legt man 500 ml abs. Diglyme vor. Über einen Pulvertrichter werden 74.1 g (1.9 mol) bei 40°C über P_2O_5 getrocknetes NaBH_4 zugegeben. (Die Trocknungstemperatur darf 40°C nicht übersteigen, weil sonst das NaBH_4 mit H_2O reagiert.) Dazu nimmt man den Tropftrichter ab. Ist alles NaBH_4 eingetragen, setzt man den Tropftrichter wieder auf und füllt ihn mit 315 ml (2.5 mol) $\text{BF}_3 \cdot \text{Diethyletherat}$. Während der nächsten 2-3 Stunden läßt man die $\text{BF}_3 \cdot \text{Diethyletherat}$ -Lösung langsam zutropfen. Über den N_2 -Ansatz leitet man einen schwachen Stickstoffstrom durch die Apparatur. Nachdem die halbe Lösung zuge- tropft ist, beginnt die Diboran-Entwicklung. Ist alles zuge- tropft, erwärmt man den Kolben im Wasserbad auf 60°C , um das Diboran vollständig aus der Diglyme- in die THF-Lösung zu überführen. Nach 1 h kann der THF-Kolben abgenommen werden. Man verschließt ihn mit einem Quecksilberventil. Die Apparatur wird im Stickstoffstrom von hinten nach vorne abgebaut und jedes Glasteil vorsichtig mit Aceton und Methanol ausgespült, um alle Reste an Diboran zu vernichten. Die so erhaltene $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung ist ca. 2 molar an BH_3 . Die genaue Bestimmung der Molarität erfolgt durch Hydrolyse eines Aliquots der Lösung

in Glycerin: $\text{H}_2\text{O} = 1:1$. Über die entwickelte Wasserstoffmenge kann die Molarität nach Gleichung 1 berechnet werden. Sämtliche Schritte bei der Darstellung des Diborans sind unter strengstem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß durchzuführen. Alle Glasgeräte sind im Trockenschrank genügend auszuheizen. Vor dem Einbringen der Chemikalien ist die Apparatur mehrmals zu evakuieren und mit Stickstoff zu spülen. Man vermeide ebenfalls die direkte Einwirkung von Sonnenlicht.

Gleichung 1: Gleichung zur Berechnung der Molarität einer $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung

$$\text{Hydrid-Molarität} = \frac{(P_1 - P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 273 \cdot (V_{\text{H}_2} - V_{\text{B}})}{760 \cdot T \cdot 22.4 \cdot V_{\text{A}}}$$

P_1 = Atmosphärendruck (mmHg)

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ = Wasserdampfdruck bei der Temperatur T (K)

V_{H_2} = gemessenes Volumen an Wasserstoff

V_{A} = Volumen der eingespritzten $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung

V_{B} = Volumen, das die eingespritzte Lösung verdrängt

T = Temperatur in der Gasbürette (K)

4.6. Darstellung der Alkylidentriphenylphosphoran- monoalkylboranaddukte (5)

Variante A

15 mmol Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt werden in abs. Chlorbenzol oder Toluol digeriert und zum Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukt umgelagert (Bedingungen siehe Beispiele). Nachdem man das Lösungsmittel isotherm bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum abkondensiert hat, löst man den Rückstand mit 15 mmol Alkylidentriphenylphosphoran in 40 ml abs. Benzol und erwärmt für 24 h auf 40°C. Das Triphenylphosphan läßt sich mit 1.5 ml (15 mmol) 10 molarer $\text{BH}_3 \cdot \text{Dimethylsulfid}$ -Lösung fällen. Nach Rühren über Nacht filtriert man den gebildeten Niederschlag an $\text{BH}_3 \cdot \text{PPh}_3$ ab und entfernt das Lösungsmittel isotherm im Ölpumpenvakuum. Man nimmt den Rückstand in 25 ml abs. Diethylether auf, rührt 1 h und filtriert die Nachfällung an $\text{BH}_3 \cdot \text{PPh}_3$ ab. Nach dem Einengen der Etherlösung auf ein Drittel füllt man mit abs. Petrolether auf 40 ml Gesamtvolumen auf. Nach 24-48-stündigem Stehen filtriert man das Produkt an Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukt ab und trocknet es. Es läßt sich aus THF/Hexan umkristallisieren.

Variante B

20 mmol Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt werden in abs. Chlorbenzol oder Toluol digeriert und zum Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukt umgelagert (Bedingungen siehe Beispiele). Nachdem man das Lösungsmittel isotherm bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum abkondensiert hat, löst man den Rückstand mit 20 mmol Alkylidentriphenylphosphoran in ca. 20 ml abs. Tetrahydrofuran und erwärmt für 1 h auf 40°C. Dann versetzt man die Lösung mit 2 ml (20 mmol) 10 molarer $\text{BH}_3 \cdot \text{Dimethylsulfid}$ -Lösung und 20 ml abs. Hexan. Nach Rühren über Nacht filtriert man den gebildeten Niederschlag an $\text{BH}_3 \cdot \text{PPh}_3$ ab, engt die Lösung auf ein

Drittel ein und füllt mit abs. Hexan auf 40 ml Gesamtvolumen auf. Man rührt den Kolbeninhalt zuerst langsam, dann schnell, bis das Addukt ausfällt. Nach 1-2 h wird das Produkt abfiltriert und getrocknet. Es läßt sich aus THF/Hexan umkristallisieren.

Butylidentriphenylphosphoran-monopentylboranaddukt (5a)
nach Variante A

Aus 4.50 g (13 mmol) Pentyldentriphenylphosphoran-Boranaddukt in 25 ml abs. Chlorbenzol (Umlagerung: 131°C/25 min) und 4.13 g (13 mmol) Butylidentriphenylphosphoran. Mit 1.3 ml (13 mmol) 10 molarer $\text{BH}_3 \cdot \text{DMS}$ -Lösung werden 3.01 g (85 %) $\text{BH}_3 \cdot \text{PPh}_3$ gefällt. Ausbeute: 2.62 g (50 %), Smp. 86°C.

IR (KBr): 3060 (Ph-H), 2950 (C-H), 2910 (C-H), 2880 (C-H), 2860 (C-H), 2840 (C-H), 2230 (B-H), 1430, 1105, 995.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.8-1.8 (mc, 19H), 7.7 (m, 15H, Ph-H).

MS (70 eV): m/e = 402 (M^+), 401 (M^+-1), 400 (M^+-2), 318 (M^+-84), 262 (Ph_3P^+).

$^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol): δ = +31.7.

$^{11}\text{B-NMR}$ (Toluol): δ = -17.7 (t, J_{BH} = 79.8 Hz).

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{BP}$ (402.4)	Ber. C 80.58	H 9.04
	Gef. C 80.61	H 9.11

nach Variante B

Aus 6.92 g (20 mmol) Pentyldentriphenylphosphoran-Boranaddukt in 28 ml abs. Chlorbenzol (Umlagerung: 131°C/25 min) und 6.36 g (20 mmol) Butylidentriphenylphosphoran. Es werden 4.52 g (82 %) $\text{BH}_3 \cdot \text{PPh}_3$ abfiltriert. Ausbeute: 5.20 g (65 %).

Propylidentriphenylphosphoran-monopentylboranaddukt (5b)
nach Variante A

Aus 5.20 g (15 mmol) Pentyliidentriphenylphosphoran-Boranaddukt in 50 ml abs. Chlorbenzol (Umlagerung: 131°C/25 min) und 4.60 g (15 mmol) Propylidentriphenylphosphoran. Mit 1.5 ml (15 mmol) 10 molarer $\text{BH}_3 \cdot \text{DMS}$ -Lösung werden 3.80 g (90 %) $\text{BH}_3 \cdot \text{PPh}_3$ gefällt. Ausbeute: 3.20 g (55 %), Smp. 78°C.

IR (KBr): 3080 (Ph-H), 2960 (C-H), 2920 (C-H), 2880 (C-H), 2840 (C-H), 2215 (B-H), 1440, 1000.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.8-1.3 (mc, 17H), 7.63 (m, 15H, Ph-H).

MS (70 eV): m/e = 388 (M^+), 387 (M^+-1), 386 (M^+-2), 304 (M^+-84), 262 (Ph_3P^+).

$^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol): δ = +31.5.

$^{11}\text{B-NMR}$ (Toluol): δ = -17.5 (t, J_{BH} = 82.4 Hz).

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{BP}$ (388.4)	Ber. C 80.40	H 8.84
	Gef. C 80.41	H 8.79

nach Variante B

Aus 6.92 g (20 mmol) Pentyliidentriphenylphosphoran-Boranaddukt in 27 ml abs. Chlorbenzol (Umlagerung: 131°C/25 min) und 6.10 g (20 mmol) Propylidentriphenylphosphoran. Es werden 4.83 g (88 %) $\text{BH}_3 \cdot \text{PPh}_3$ abfiltriert. Ausbeute: 5.70 g (73 %).

Hexyliidentriphenylphosphoran-monopentylboranaddukt (5c)
nach Variante A

Aus 5.88 g (17 mmol) Pentyliidentriphenylphosphoran-Boranaddukt in 25 ml abs. Chlorbenzol (Umlagerung: 131°C/25 min) und 5.88 g (17 mmol) 10 molarer $\text{BH}_3 \cdot \text{DMS}$ -Lösung werden 4.50 g (96 %)

$\text{BH}_3 \cdot \text{PPh}_3$ gefällt.

Ausbeute: 3.7 g (51 %), Öl.

IR (KBr): 3080 (Ph-H), 2980 (C-H), 2940 (C-H), 2880 (C-H), 2250 (B-H), 1440, 1110, 1000.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.67-1.5 (mc, 23H), 7.6 (m, 15H, Ph-H).

MS (70 eV): m/e = 430 (M^+), 429 (M^+-1), 428 (M^+-2), 346 (M^+-84), 262 (Ph_3P^+).

$^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol): δ = +31.9.

$^{11}\text{B-NMR}$ (Toluol): δ = -19.0 (t, $J_{\text{BH}} = 86.7$ Hz).

nach Variante B

Aus 6.92 g (20 mmol) Pentyldentriphenylphosphoran-Boranaddukt in 27 ml abs. Chlorbenzol (Umlagerung: 131°C/25 min) und 6.92 g (20 mmol) Hexyldentriphenylphosphoran. Es werden 4.62 g (84 %) $\text{BH}_3 \cdot \text{PPh}_3$ abfiltriert.

Ausbeute: 5.30 g (62 %), Öl.

Ethylidentriphenylphosphoran-monopentylboranaddukt (5d)

nach Variante A

Aus 4.10 g (12 mmol) Pentyldentriphenylphosphoran-Boranaddukt in 25 ml abs. Chlorbenzol (Umlagerung: 131°C/25 min) und 3.50 g (12 mmol) Ethylidentriphenylphosphoran. Mit 1.2 ml (12 mmol) 10 molarer $\text{BH}_3 \cdot \text{DMS}$ -Lösung werden 2.96 g (89 %) $\text{BH}_3 \cdot \text{PPh}_3$ gefällt. Ausbeute: 2.71 g (60 %), Smp. 69°C.

IR (KBr): 3060 (Ph-H), 2960 (C-H), 2900 (C-H), 2850 (C-H), 2220 (B-H), 1420, 1080, 1000.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.7-1.6 (mc, 15H), 7.57 (m, 15H, Ph-H).

MS (70 eV): m/e = 374 (M^+), 373 (M^+-1), 372 (M^+-2), 290 (M^+-84), 262 (Ph_3P^+).

^{31}P -NMR (Toluol): $\delta = +32.8$.

^{11}B -NMR (Toluol): $\delta = -17.9$ (t, $J_{\text{BH}} = 77.9$ Hz).

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{BP}$ (374.4) Ber. C 80.21 H 8.63
 Gef. C 79.98 H 8.73

nach Variante B

Aus 6.92 g (20 mmol) Pentylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt in 28 ml abs. Chlorbenzol (Umlagerung: $131^\circ\text{C}/25$ min) und 5.80 g (20 mmol) Ethylidentriphenylphosphoran. Es werden 5.46 g (99 %) $\text{BH}_3\cdot\text{PPh}_3$ abfiltriert.
 Ausbeute: 4.78 g (64 %).

Pentylidentriphenylphosphoran-monoisopropylboranaddukt (5e) nach Variante A)

Aus 4.90 g (15 mmol) Isopropylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt in 25 ml abs. Toluol (Umlagerung: $100^\circ\text{C}/12$ min) und 5.10 g (15 mmol) Pentylidentriphenylphosphoran. Mit 1.5 ml (15 mmol) 10 molarer $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ -Lösung werden 3.9 g (93 %) BH_3PPh_3 gefällt.
 Ausbeute: 3.50 g (60 %), Smp. 70°C .

IR (KBr): 3070 (Ph-H), 2940 (C-H), 2880 (C-H), 2850 (C-H), 2230 (B-H), 1440, 1100, 990.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.7\text{--}1.9$ (mc, 17H), 7.6 (m, 15H, Ph-H).

MS (70 eV): $m/e = 388$ (M^+), 387 (M^+-1), 386 (M^+-2), 332 (M^+-56), 262 (Ph_3P^+).

^{31}P -NMR (Toluol): $\delta = 32.6$.

^{11}B -NMR (Toluol): $\delta = -14.4$ (t, $J_{\text{BH}} = 78.9$ Hz).

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{BP}$ (388.4) Ber. C 80.40 H 8.84
 Gef. C 80.35 H 9.00

nach Variante B

Aus 6.36 g (20 mmol) Isopropylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt in 50 ml abs. Toluol (Umlagerung: 100°C/12 min) und 6.64 g (20 mmol) Pentyldentriphenylphosphoran. Es werden 4.22 g (76 %) $\text{BH}_3 \cdot \text{PPh}_3$ abfiltriert.

Ausbeute: 4.70 g (61 %).

4.7. Darstellung der tertiären Carbinole (9)

nach Variante A

10 mmol Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt werden in einem geeigneten Lösungsmittel zum Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukt umgelagert. Nach Ablauf der Umlagerungszeit wird das Lösungsmittel isotherm im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur abkondensiert. Zum Rückstand gibt man 10 mmol Alkylidentriphenylphosphoran, gelöst in 25 ml THF. Diese Lösung wird ca. 18 h bei 40°C gerührt. Die rote Farbe bleibt unverändert erhalten. Anschließend werden 10 mmol Decen-1 zugelöst und die Temperatur für ca. 24 h auf 65°C erhöht, dabei wird die Farbe gelb.

Um das Triphenylphosphan zu fällen, wird Methyljodid zugegeben. Nach etwa 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Methyltriphenylphosphoniumjodid abfiltriert und das Filtrat unter Eis Kühlung mit 1.1-Dichlormethylmethylether versetzt. Man läßt langsam Lithium-triethylcarbinolat (aus Butyllithium und Triethylcarbinol) zutropfen, entfernt die Kühlung und rührt noch 1 h bei Raumtemperatur. Dabei beginnt ein Niederschlag von LiCl auszufallen. Nun wird wieder auf 0°C abgekühlt, Ethylenglykol, Ethanol und NaOH-Lösung eingetropft. Es folgt die langsame Zugabe von 30 %-iger H_2O_2 -Lösung. Anschließend wird der Kolbeninhalt für 2-3 h auf 65°C erwärmt, um die Oxidation

zu vervollständigen. Dann wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit NaCl gesättigt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase 3 mal mit 30 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, einrotiert, in Hexan aufgenommen und mit K_2CO_3 getrocknet. Das K_2CO_3 wird abfiltriert, das Hexan abrotiert und das Triethylcarbinol im Ölpumpenvakuum bei 65°C im Kugelrohr abdestilliert. Analysenreine Proben werden durch die fraktionierte Destillation des Rohrproduktes im Hochvakuum erhalten. Sie wird durch die hohe Viskosität der Carbinole und der Verunreinigungen erschwert, so daß die Menge an analysenreiner Substanz sehr gering wird. Aus diesem Grunde werden die durch eine gaschromatographische Analyse erhaltenen Ausbeutezahlen an Carbinol angegeben. Die angegebenen Siedetemperaturen bezeichnen die Luftbadtemperatur bei der Kugelrohrdestillation.

nach Variante B

10 mmol Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukt und 10 mmol Decen-1 werden in 40 ml abs. THF gelöst und auf 65°C erhitzt. Dabei tritt eine tief-dunkelrote Farbe auf, die nach 24 h gelb geworden ist. Das weitere Vorgehen entspricht dem nach Variante A.

nach Variante C

10 mmol Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt werden in einem geeigneten Lösungsmittel zum Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukt umgelagert. Nach Entfernung des Lösungsmittels werden 10 mmol Alkylidentriphenylphosphoran in ca. 15 ml abs. THF gelöst und zum Rückstand der Umlagerung gegeben. Die Lösung wird 1 h bei 40°C gerührt. Die Farbe bleibt unverändert rot. Nun wird das THF isotherm bei Raumtemperatur im Vakuum abkondensiert, das rote Öl in 40 ml abs. Toluol gelöst und

10 mmol Decen-1 zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 100°C erhitzt, dabei tritt eine Vertiefung der roten Farbe ein, die nach 40 min gelb wird. Jetzt werden 40 ml abs. THF einpipetiert. Das weitere Vorgehen entspricht dem nach Variante A.

nach Variante D

10 mmol Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukt und 10 mmol Decen-1 werden in 40 ml abs. Toluol gelöst. Die Lösung wird für 40 min auf 100°C erwärmt. Dabei tritt eine tief-dunkelrote Farbe auf, die nach Ablauf der Umlagerungszeit gelb geworden ist. Jetzt werden 40 ml abs. THF einpipetiert. Das weitere Vorgehen entspricht dem nach Variante A.

Darstellung von 6-Butyl-hexadecan-6-ol (9a)

Variante A

Aus 10.4 g (30 mmol) Pentylidetriphenylphosphoran-Boranaddukt in 75 ml abs. Chlorbenzol (131°C/25 min) und 9.5 g (30 mmol) Butylidentriphenylphosphoran in 75 ml abs. THF. Nach 19 h/40°C werden 4.2 g (30 mmol) Decen-1, nach 26 h/65°C 8.5 g (60 mmol) Methyljodid zugegeben. Nach 48 h werden 22.3 g (92 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid abfiltriert.

DCME: 6.84 g (60 mmol) 1.1-Dichlormethylmethylether

60 mmol LiOC_2H_5 (7 g Et_3COH und 40 ml 1.5 M BuLi-Lsg.)

Oxidation: 3.72 g (60 mmol) Ethylenglykol, 30 ml Ethanol,
40 ml 6 M NaOH und 40 ml 30 % H_2O_2 .

Ausbeute: 26 %, Sdp. 110-112°C/0.15 Torr.

IR (Film): 3400 (OH), 2940 (CH), 2920 (CH), 2840 (CH), 1455 (CH), 1370 (CH₃), 1135, 720.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9 (mc, 9H, CH₃), 1.3 (mc, 33H, CH₂ und OH).

MS (70 eV): m/e = 280 (M⁺-18), 241 (M⁺-C₄H₉), 227 (M⁺-C₅H₁₁), 157 (M⁺-C₁₀H₂₁).

C ₂₀ H ₄₂ O (298.5)	Ber. C 80.46	H 14.18
	Gef. C 80.54	H 13.87

Variante B

Aus 4 g (10 mmol) Butylidentriphenylphosphoran-monopentylboranaddukt und 1.4 g (10 mmol) Decen-1 in 25 ml abs. THF. Nach 27 h/65°C werden 1.4 g (10 mmol) Methyljodid zugegeben. Nach 48 h werden 3.1 g (77 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid abfiltriert.

DCME: 2.3 g (20 mmol) 1.1-Dichlormethylmethylether

20 mmol LiOCe₃ (2.3 g Et₃COH und 13.3 ml 1.5 M BuLi-Lsg.)

Oxidation: 10 ml Ethanol, 1.24 g (20 mmol) Ethylenglykol,
13 ml 6 M NaOH und 13 ml 30 % H₂O₂.

Ausbeute: 31 %.

Variante C

Aus 3.46 g (10 mmol) Pentylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt in 14 ml abs. Chlorbenzol (131°C/25 min), 3.2 g (10 mmol) Butylidentriphenylphosphoran in 12 ml abs. THF und 1.4 g (10 mmol) Decen-1. Nach 40 min/100°C werden 2.84 g (20 mmol) Methyljodid zugegeben. Nach 15 h werden 6.32 g (78 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid abfiltriert.

DCME: 2.3 g (20 mmol) 1.1-Dichlormethylmethylether

20 mmol LiOCe₃ (2.3 g Et₃COH und 13.3 ml 1.5 M BuLi-Lsg.)

Oxidation: 40 ml Ethanol, 1.24 g (20 mmol) Ethylenglykol,
27 ml 3 M NaOH und 10 ml 30 % H_2O_2 .

Ausbeute: 29 %.

Variante D

Aus 4 g (10 mmol) Butylidentriphenylphosphoran-monopentylboranaddukt und 1.4 g (10 mmol) Decen-1 und 1.42 g (10 mmol) Methyljodid. Nach 17 h werden 2.7 g (67 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid abfiltriert.

DCME: 2.3 g (20 mmol) 1.1-Dichlormethylmethylether
20 mmol LiOCe_3 (2.3 g Et_3COH und 13.3 ml 1.5 M BuLi-Lsg.)

Oxidation: 40 ml Ethanol, 1.24 g (20 mmol) Ethylenglykol,
27 ml 3 M NaOH und 10 ml 30 % H_2O_2 .

Ausbeute: 26 %.

Darstellung von 6-n-Propyl-hexadecan-6-ol (9b)

Variante A

Aus 10.4 g (30 mmol) Pentylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt in 75 ml abs. Chlorbenzol (131°C/25 min), 9.12 g (30 mmol) n-Propylidentriphenylphosphoran in 75 ml abs. THF. Nach 17 h/40°C werden 4.23 g (30 mmol) Decen-1, nach weiteren 21 h/65°C werden 8.5 g (60 mmol) Methyljodid zugegeben. Nach 72 h werden 23 g (95 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid abfiltriert.

DCME: 7.5 g (66 mmol) 1.1-Dichlormethylmethylether
60 mmol LiOCe_3 (7 g Et_3COH und 40 ml 1.5 M BuLi-Lsg.)

Oxidation: 3.72 g (60 mmol) Ethylenglykol, 30 ml Ethanol,
40 ml 6 M NaOH und 40 ml 30 % H_2O_2 .

Ausbeute: 22 %, Sdp. 109-111°C/0.15 Torr.

IR (Film): 3410 (OH), 2970 (CH), 2940 (CH), 2870 (CH), 1470 (CH), 1380 (CH₃), 1140, 720.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.87 (mc, 9H, CH₃), 1.27 (mc, 31H, CH₂ und OH).

MS (70 eV): m/e = 266 (M⁺-18), 241 (M⁺-C₃H₇), 213 (M⁺-C₅H₁₁), 143 (M⁺-C₁₀H₂₁).

C ₁₉ H ₄₀ O (284.5)	Ber. C 80.21	H 14.17
	Gef. C 79.97	H 13.91

Variante B

Aus 4.7 g (12 mmol) Propylidentriphenylphosphoran-monopentylboranaddukt und 1.7 g (12 mmol) Decen-1 in 25 ml abs. THF. Nach 24 h/65°C werden 1.7 g (12 mmol) Methyljodid zugegeben. Nach 16 h werden 3.5 g (73 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid abfiltriert.

DCME: 2.7 g (24 mmol) 1.1-Dichlormethylmethylether
24 mmol LiOCET₃ (2.8 g Et₃COH und 16 ml 1.5 M BuLi-Lsg.)

Oxidation: 12 ml Ethanol, 1.5 g (24 mmol) Ethylenglykol,
15 ml 6.3 M NaOH und 15 ml 30 % H₂O₂.

Ausbeute: 29 %.

Variante C

Aus 3.46 g (10 mmol) Pentylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt in 14 ml abs. Chlorbenzol (131°C/25 min), 3 g (10 mmol) Propylidentriphenylphosphoran in 14 ml abs. THF und 1.4 g (10 mmol) Decen-1. Nach 40 min/100°C werden 2.84 g (20 mmol) Methyljodid zugegeben, nach weiteren 40 h werden 6.8 g (84 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid abfiltriert.

DCME: 2.3 g (20 mmol) 1.1-Dichlormethylmethylether
20 mmol LiOCET₃ (2.3 g Et₃COH und 13.3 ml 1.5 M BuLi-Lsg.)

Oxidation: 40 ml Ethanol, 1.24 g (20 mmol) Ethylenglykol,
27 ml 3 M NaOH und 10 ml 30 % H_2O_2 .

Ausbeute: 24 %.

Variante D

Aus 3.9 g (10 mmol) Propylidentriphenylphosphoran-monopentylboranaddukt und 1.4 g (10 mmol) Decen-1 und 1.42 g (10 mmol) Methyljodid. Nach 23 h werden 3 g (74 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid abfiltriert.

DCME: 2.3 g (20 mmol) 1.1-Dichlormethylmethylether
20 mmol LiOCET_3 (2.3 g Et_3COH und 13.3 ml 1.5 M BuLi-Lsg.)

Oxidation: 40 ml Ethanol, 1.24 g (20 mmol) Ethylenglykol,
27 ml 3 M NaOH und 10 ml 30 % H_2O_2 .

Ausbeute: 32 %.

Darstellung von 7-Pentyl-heptadecan-7-ol (9c)

Variante A

Aus 10.4 g (30 mmol) Pentylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt in 75 ml abs. Chlorbenzol (131°C/25 min) und 10.4 g (30 mmol) Hexylidentriphenylphosphoran in 75 ml abs. THF. Nach 17 h/40°C werden 4.2 g (30 mmol) Decen-1, nach weiteren 23 h/65°C 8.5 g (60 mmol) Methyljodid zugegeben. Nach 24 h werden 21.4 g (88 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid abfiltriert.

DCME: 6.84 g (60 mmol) 1.1-Dichlormethylmethylether
60 mmol LiOCET_3 (7 g Et_3COH und 40 ml 1.5 M BuLi-Lsg.)

Oxidation: 3.72 g (60 mmol) Ethylenglykol, 30 ml Ethanol,
40 ml 6 M NaOH und 40 ml 30 % H_2O_2 .

Ausbeute: 19 %, Sdp. 124-126°C/0.15 Torr.

IR (Film): 3400 (OH), 2940 (CH), 2870 (CH), 1465 (CH), 1375 (CH₃), 1135, 710.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.87 (mc, 9H, CH₃), 1.27 (mc, 37H, CH₂ und OH).

MS (70 eV): m/e = 308 (M⁺-18), 255 (M⁺-C₅H₁₁), 241 (M⁺-C₆H₁₃), 185 (M⁺-C₁₀H₂₁).

C ₂₂ H ₄₆ O (326.6)	Ber. C 80.91	H 14.20
	Gef. C 80.72	H 13.97

Variante C

Aus 3.46 g (10 mmol) Pentylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt in 14 ml abs. Chlorbenzol (131°C/25 min), 3.46 g (10 mmol) Hexylidentriphenylphosphoran in 11 ml abs. THF und 1.4 g (10 mmol) Decen-1. Nach 40 min/100°C werden 2.84 g (20 mmol) Methyljodid zugegeben, nach 15 h werden 5.9 g (73 %) Methyl-triphenylphosphoniumjodid abfiltriert.

DCME: 2.3 g (20 mmol) 1.1-Dichlormethylmethylether
20 mmol LiOCET₃ (2.3 g Et₃COH und 13.3 ml 1.5 M BuLi-Lsg.)

Oxidation: 40 ml Ethanol, 1.24 g (20 mmol) Ethylenglykol,
27 ml 3 M NaOH und 10 ml 30 % H₂O₂.

Ausbeute: 25 %.

Darstellung von 6-Ethyl-hexadecan-6-ol (9d)

Variante A

Aus 10.40 g (30 mmol) Pentylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt in 75 ml abs. Chlorbenzol (131°C/25 min) und 8.7 g (30 mmol) Ethylidentriphenylphosphoran in 75 ml abs. THF. Nach 15 h/40°C werden 4.2 g (30 mmol) Decen-1, nach weiteren 23 h/65°C 8.50 g (60 mmol) Methyljodid zugegeben. Nach 24 h werden 23.20 g

(96 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid abfiltriert.

DCME: 6.84 g (60 mmol) 1.1-Dichlormethylmethylether

60 mmol LiOCET₃ (7 g Et₃COH und 40 ml 1.5 M BuLi-Lsg.)

Oxidation: 3.72 g (60 mmol) Ethylenglykol, 30 ml Ethanol,

40 ml 6 M NaOH und 40 ml 30 % H₂O₂-Lösung.

Ausbeute: 29 %, Sdp. 100-102°C/0.15 Torr.

IR (Film): 3400 (OH), 2940 (CH), 2860 (CH), 1460 (CH), 1380 (CH₃), 1120, 720.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9 (mc, 9H, CH₃), 1.3 (mc, 29H, CH₂ und OH).

MS (70 eV): m/e = 252 (M⁺-18), 241 (M⁺-C₂H₅), 199 (M⁺-C₅H₁₁), 129 (M⁺-C₁₀H₂₁).

C₁₈H₃₈O (270.5) Ber. C 79.93 H 14.16

Gef. C 79.70 H 13.88

Variante B

Aus 4.5 g (12 mmol) Ethylidentriphenylphosphoran-monopentylboranaddukt und 1.7 g (12 mmol) Decen-1 in 40 ml abs. THF.

Nach 27 h/65°C werden 1.7 g (12 mmol) Methyljodid zugegeben.

Nach 13 h werden 3.8 g (78 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid abfiltriert.

DCME: 2.7 g (24 mmol) 1.1-Dichlormethylmethylether

24 mmol LiOCET₃ (2.8 g Et₃COH und 16 ml 1.5 M BuLi-Lsg.)

Oxidation: 12 ml Ethanol, 1.5 g (24 mmol) Ethylenglykol,

15 ml 6.5 M NaOH und 15 ml 30 % H₂O₂-Lösung.

Ausbeute: 11 %.

Variante C

Aus 3.46 g (10 mmol) Pentylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt in 14 ml abs. Chlorbenzol (131°C/25 min), 2.9 g (10 mmol)

Ethylidentriphenylphosphoran in 15 ml abs. THF, 1.4 g (10 mmol)

Decen-1. Nach 40 min/100°C werden 2.84 g (20 mmol) Methyljodid

zugegeben, nach 17 h werden 6.3 g (78 %) Methyltriphenylphosphoniumsalz abfiltriert.

DCME: 2.3 g (20 mmol) 1.1-Dichlormethylmethylether
20 mmol LiOCe₃ (13.3 ml 1.5 M BuLi-Lsg. und 2.3 g Et₃COH)

Oxidation: 40 ml Ethanol, 1.24 g (20 mmol) Ethylenglykol,
27 ml 3 M NaOH und 10 ml 30 % H₂O₂.

Ausbeute: 30 %.

Variante D

Aus 3.74 g (10 mmol) Ethylidentriphenylphosphoran-monopentylboranaddukt und 1.4 g (10 mmol) Decen-1 und 1.42 g (10 mmol) Methyljodid. Nach 16 h werden 3 g (74 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid abfiltriert.

DCME: 2.3 g (20 mmol) 1.1-Dichlormethylmethylether
20 mmol LiOCe₃ (2.3 g Et₃COH und 13.3 ml 1.5 M Bu-Li-Lsg.)

Oxidation: 40 ml Ethanol, 1.24 g (20 mmol) Ethylenglykol,
27 ml 3 M NaOH und 10 ml 30 % H₂O₂.

Ausbeute: 26 %.

Darstellung von 6-i-Propyl-hexadecan-6-ol (9e)

Variante A

Aus 9.5 g (30 mmol) Isopropylidentriphenylphosphoran-Boranaddukt in 75 ml abs. Toluol (100°C/12 min) und 10 g (30 mmol) Pentylidentriphenylphosphoran in 75 ml abs. THF. Nach 18 h/40°C werden 4.2 g (30 mmol) Decen-1, nach 25 h/65°C 8.5 g (60 mmol) Methyljodid zugegeben. Nach 46 h werden 24 g (100 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid abfiltriert.

DCME: 6.84 g (60 mmol) 1.1-Dichlormethylmethylether
60 mmol LiOCEt₃ (7 g Et₃COH und 40 ml 1.5 M BuLi-Lsg.)
Oxidation: 3.72 g (60 mmol) Ethylenglykol, 30 ml Ethanol,
40 ml 6 M NaOH und 40 ml 30 % H₂O₂.
Ausbeute: 32 %, Sdp. 99-101°C/0.15 Torr.

IR (Film): 3450 (OH), 2965 (CH), 2940 (CH), 2870 (CH), 1470
(CH), 1380 (CH₃), 1140, 720.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9 (mc, 12H, CH₃), 1.3 (mc, 28H, CH₂,
CH und OH).

MS (70 eV): m/e = 284 (M⁺), 266 (M⁺-18), 241 (M⁺-iC₃H₁), 213
(M⁺-C₅H₁₁), 143 (M⁺-C₁₀H₂₁).

C ₁₉ H ₄₀ O (284.5)	Ber. C 80.21	H 14.17
	Gef. C 79.97	H 13.89

Variante B

Aus 7.2 g (18.5 mmol) Pentyldentriphenylphosphoran-monoiso-
propylboranaddukt und 2.6 g (18.5 mmol) Decen-1 in 40 ml abs.
THF. Nach 26 h/65°C werden 2.6 g (18.5 mmol) Methyljodid zu-
gegeben. Nach 43 h werden 4.8 g (64 %) Methyltriphenylphospho-
niumjodid abfiltriert.

DCME: 4.2 g (37 mmol) 1.1-Dichlormethylmethylether
37 mmol LiOCEt₃ (4.3 g Et₃COH und 24.7 ml 1.5 M BuLi-
Lsg.)

Oxidation: 18.5 ml Ethanol, 2.3 g (37 mmol) Ethylenglykol,
23 ml 6 M NaOH und 23 ml 30 % H₂O₂.

Ausbeute: 23 %.

Variante C

Aus 3.2 g (10 mmol) Isopropylidentriphenylphosphoran-Boran-
addukt in 13 ml abs. Toluol (100°C/12 min), 3.3 g (10 mmol)
Pentyldentriphenylphosphoran in 10 ml abs. THF und 1.4 g

(10 mmol) Decen-1. Nach 40 min/100°C werden 2.84 g (20 mmol) Methyljodid zugegeben. Nach weiteren 20 h werden 7.3 g (91 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid abfiltriert.

DCME: 2.3 g (20 mmol) 1.1-Dichlormethylmethylether
20 mmol LiOCET₃ (2.3 g Et₃COH und 13.3 ml 1.5 M BuLi-Lsg.)

Oxidation: 40 ml Ethanol, 1.24 g (20 mmol) Ethylenglykol,
27 ml 3 M NaOH und 10 ml 30 % H₂O₂.

Ausbeute: 25 %.

Variante D

Aus 3.9 g (10 mmol) Pentylidentriphenylphosphoran-monoisopropylboranaddukt und 1.4 g (10 mmol) Decen-1 und 1.42 g (10 mmol) Methyljodid. Nach 40 h werden 3.2 g (79 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid abfiltriert.

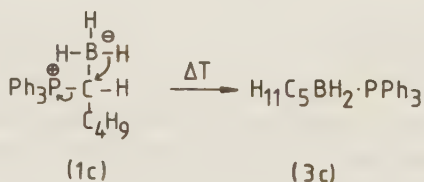
DCME: 2.3 g (20 mmol) 1.1-Dichlormethylmethylether
20 mmol LiOCET₃ (2.3 g Et₃COH und 13.3 ml 1.5 M BuLi-Lsg.)

Oxidation: 40 ml Ethanol, 1.24 g (20 mmol) Ethylenglykol,
27 ml 3 M NaOH und 10 ml 30 % H₂O₂.

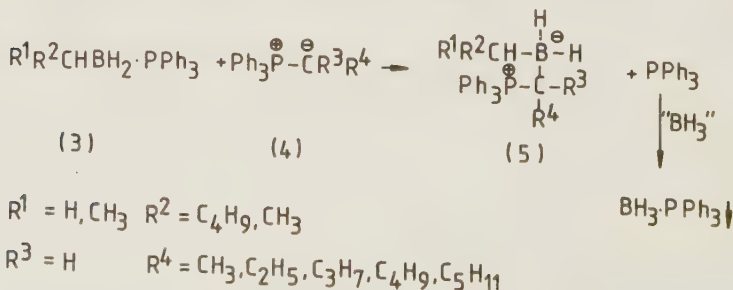
Ausbeute: 39 %.

5. Zusammenfassung

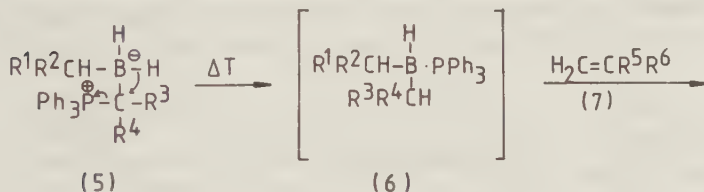
Aus Alkylidentriphenylphosphoranen und "BH₃" bilden sich Alkylidentriphenylphosphoran-Boranaddukte (1), die sich zu den Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukten (3) umlagern lassen ^{1,2,3}. Als ein neuer Vertreter der Verbindungsklasse (1) wird in dieser Arbeit das Pentyldentriphenylphosphoran-Boranaddukt (1c) synthetisiert und zum Monopentylboran-Triphenylphosphanaddukt (3c) umgelagert.



Monoalkylboran-Triphenylphosphanaddukte (3) reagieren mit Alkylidentriphenylphosphoranen (4) zu Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukten (5). Zu ihrer Darstellung werden zwei Varianten entwickelt. Bei der ersten Variante ist das Lösungsmittel Benzol. Die Reaktionszeit beträgt 24 h bei 40°C. Bei der zweiten Variante ist Tetrahydrofuran das Lösungsmittel. Die Reaktionszeit beträgt 1 h bei 40°C. Das freigesetzte Triphenylphosphan wird mit "BH₃" als BH₃·PPh₃ entfernt.



Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte (5) lagern in der Wärme um zu den Dialkylboran-Triphenylphosphanaddukten (6), die ein Olefin (7) zu Trialkylboranen (8) mit drei verschiedenen Resten hydroborieren. Diese werden durch die DCME-Reaktion und Oxidation zu total gemischten Carbinolen (9) derivatisiert. Zu ihrer Darstellung werden 4 Varianten entwickelt.



Bei der ersten Variante läßt man (3) und (4) in THF 18 h bei 40°C zu (5) reagieren, gibt ein Äquivalent Olefin (7) zu und erhöht die Temperatur für 24 h auf 65°C. (5) lagert um zu (6) und (6) hydroboriert (7) zu (8).

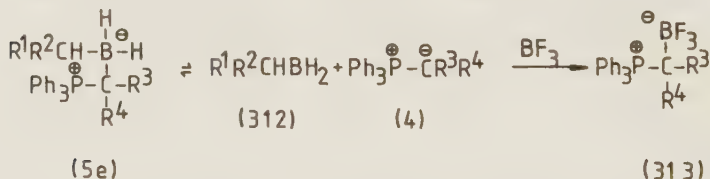
Bei der zweiten Variante wird ein Addukt (5) in Gegenwart eines Olefins (7) in THF für 24 h auf 65°C erwärmt. Man erhält (8). Bei der dritten Variante läßt man (3) und (4) in THF 1 h bei 40°C zu (5) reagieren, ersetzt das Lösungsmittel durch Toluol, gibt ein Äquivalent (7) zu und erwärmt für 40 min auf 100°C.

Bei der vierten Variante wird ein Addukt (5) mit einem Äquivalent (7) in Toluol für 40 min auf 100°C erwärmt.

In allen Varianten wird als Olefin (7) Decen-1 eingesetzt.

Versuche, die Umlagerung der Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte (5) bei Raumtemperatur zu indizieren, bleiben ohne Erfolg.

Die Alkylidentriphenylphosphoran-monoalkylboranaddukte (5) dissoziieren zu einem sehr geringen Teil in das Ylid (4) und das Monoalkylboran (312). Wird das Ylid (4) durch BF_3 zum Alkylidentriphenylphosphoran- BF_3 -Addukt (313) abgefangen, dann wird dieses Gleichgewicht vollständig nach rechts verschoben und man erhält (313) in quantitativer Ausbeute.



6. Literaturverzeichnis

- 1) H.J. Bestmann, K. Sühs und T. Röder, Angew. Chem. 93, 1098 (1981).
- 2) K. Sühs, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1982.
- 3) T. Röder, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1984.
- 4) H.C. Brown und A.K. Mandal, Synthesis 1978, 146.
- 5) H.C. Brown, N.M. Yoon und A.K. Mandal, J. Organomet. Chem. 135, C 10 (1977).
- 6) H.C. Brown, E. Negishi und J.-J. Katz, J. Am. Chem. Soc. 94, 5893 (1972).
- 7) E. Negishi und H.C. Brown, Synthesis 1974, 77.
- 8) G. Zweifel und H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 85, 2066 (1963).
- 9) A. Pelter, D.J. Ryder, J.H. Sheppard, C. Subrahmanyam, H.C. Brown und A.K. Mandal, Tetrahedron Lett. 1979, 4777.
- 10) H.C. Brown, B. Singaram und J.R. Schwier, Inorg. Chem. 18, 51 (1979).
- 11) B. Singaram und J.R. Schwier, J. Organomet. Chem. 156, C 1 (1978).
- 12) H.C. Brown, J.R. Schwier und B. Singaram, J. Org. Chem. 44, 465 (1979).

- 13) M.F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 83, 831 (1961).
- 14) H.C. Brown und S.K. Gupta, J. Am. Chem. Soc. 93, 4062 (1971).
- 15) R.A. Braun, D.C. Brown und R.M. Adams, J. Am. Chem. Soc. 93, 2823 (1971).
- 16) E. Wiberg, J.E.F. Evans und H. Nöth, Z. Naturforschung, 13b, 263 (1958).
- 17) M.F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 80, 4291 (1958).
- 18) H.C. Brown, "Organic syntheses via boranes", J. Wiley and sons, 1975, S. 15-32.
- 19) H.C. Brown und E. Negishi, J. Organomet. Chem. 28, C1 (1971).
- 20) E. Negishi und H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 95, 6757 (1973).
- 21) H.C. Brown und E. Negishi, J. Organomet. Chem. 26, C 67 (1971).
- 22) H.C. Brown und S.K. Gupta, J. Am. Chem. Soc. 93, 1818 (1971).
- 23) H.C. Brown und S.K. Gupta, J. Organomet. Chem. 32, C 1 (1971).
- 24) S.K. Gupta, J. Organomet. Chem. 156, 95 (1978).
- 25) H.C. Brown und B. Singaram, Inorg. Chem. 18, 53 (1979).
- 26) R. Köster und G. Rotermund, Angew. Chem. 72, 138 (1960).

- 27) R. Köster und K. Reinert, Angew. Chem. 71, 521 (1959).
- 28) H.C. Brown, K.J. Murray, H. Müller und G. Zweifel,
J. Am. Chem. Soc. 88, 1443 (1966).
- 29) R. Köster und G. Rotermund, Angew. Chem. 72, 563 (1960).
- 30) R. Köster und G. Rotermund, Angew. Chem. 74, 252 (1962).
- 31) P.F. Winternitz, Angew. Chem. 71, 469 (1959).
- 32) P.F. Winternitz und A.A. Carotti, J. Am. Chem. Soc. 82,
2430 (1960).
- 33) R. Köster, W. Larbig und G. Rotermund, Liebigs Ann.
Chem. 682, 21 (1965).
- 34) J. Ewerling und H. Nöth, Z. Naturforschung, 25b, 780
(1970).
- 35) G.F. Hennion, P.A. McCusker und J.V. Marra, J. Am.
Chem. Soc. 81, 1768 (1959).
- 36) G.F. Hennion, P.A. McCusker und J.V. Marra, J. Am.
Chem. Soc. 80, 3481 (1958).
- 37) P.A. McCusker, J.V. Marra und G.F. Hennion, J. Am.
Chem. Soc. 83, 1924 (1961).
- 38) C.G. Whiteley, Chem. Comm. 1981, 5.
- 39) H.C. Brown und E. Negishi, J. Am. Chem. Soc. 93, 6682
(1971).
- 40) H. Nöth und T. Täger, J. Organomet. Chem. 142, 281
(1977).

- 41) H.C. Brown und B.C.S. Rao, Angew. Chem. 70, 91 (1958).
- 42) H.C. Brown und B.C.S. Rao, J. Org. Chem. 22, 1136 (1957).
- 43) H.C. Brown und B.C.S. Rao, J. Am. Chem. Soc. 78, 5694 (1956).
- 44) H.C. Brown, "Organic syntheses via boranes", J. Wiley and sons, 1975. S. 2.
- 45) H.C. Brown, "Organic syntheses via boranes", J. Wiley and sons, 1975, S. 18.
- 46) C.F. Lane, J. Org. Chem. 39, 1437 (1974).
- 47) E.C. Ashby, Angew. Chem. 71, 437 (1959).
- 48) E.C. Ashby, J. Am. Chem. Soc. 81, 4791 (1959).
- 49) A. Pelter, R. Rossner und S. Mills, Chem. Comm. 1981, 1014.
- 50) G. Zweifel und N.R. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 102, 5919 (1980).
- 51) M.F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 82, 748 (1960).
- 52) H.C. Brown und K.A. Kebleys, J. Am. Chem. Soc. 86, 1795 (1964).
- 53) H.C. Brown, N.J. Ayyangar und G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc. 86, 397 (1964).
- 54) E.F. Knights und H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 90, 5281 (1968).

- 55) H. Grundke und P.I. Paetzold, Chem. Ber. 104, 1136 (1971).
- 56) P.J. Maddocks, A. Pelter, K. Rowe, K. Smith und C. Subrahmanyam, J. Chem. Soc. 1981, 653.
- 57) A. Pelter, K. Rowe und K. Smith, Chem. Comm. 1975, 532.
- 58) G.W. Kramer und H.C. Brown, J. Organomet. Chem. 73, 1 (1974).
- 59) H.C. Brown, E. Negishi und S.K. Gupta, J. Am. Chem. Soc. 92, 6648 (1970).
- 60) A. Pelter und D.N. Sharrocks, Chem. Comm. 1972, 566.
- 61) C.F. Lane und H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 93, 1025 (1971).
- 62) H.C. Brown und Y. Yamamoto, Synthesis 1972, 699.
- 63) H.C. Brown und C.F. Lane, Synthesis 1972, 303.
- 64) R.J. Hughes, A. Pelter und K. Smith, Chem. Comm. 1974, 863.
- 65) S. Ncube, A. Pelter und K. Smith, Tetrahedron Lett. 1979, 1895.
- 66) Y. Yamamoto, K. Kondo und I. Moritani, J. Org. Chem. 40, 3644 (1975).
- 67) Y. Yamamoto, K. Kondo und I. Moritani, Tetrahedron Lett. 1975, 2689.
- 68) M.M. Midland und H.C. Brown, J. Org. Chem. 40, 2845 (1975).

- 69) A.B. Levy und S.J. Schwartz, Tetrahedron Lett. 1976, 2201.
- 70) H.C. Brown und N. Ravindran, Synthesis 1977, 695.
- 71) E. Negishi und H.C. Brown, Synthesis 1972, 197.
- 72) G. Zweifel und R.P. Fisher, Synthesis 1974, 339.
- 73) A. Pelter, L. Williams und J.W. Wilson, Tetrahedron Lett. 1983, 627.
- 74) S.U. Kulkarni, D. Basavalah, M. Zaidlewicz und H.C. Brown, Organometallics 1982, 212.
- 75) H.C. Brown, B.A. Carlson und R.H. Prager, J. Am. Chem. Soc. 93, 2070 (1971).
- 76) A. Pelter, M.G. Hutchings und K. Smith, Chem. Comm. 1971, 1048.
- 77) A. Pelter, M.G. Hutchings, K. Rowe und K. Smith, J. Chem. Soc. 1975, 138.
- 78) H.C. Brown und B.A. Carlson, J. Org. Chem. 38, 2422 (1973).
- 79) A. Pelter und J.M. Rao, Chem. Comm. 1981, 1149.
- 80) G. Hesse und A. Haag, Tetrahedron Lett. 1965, 1123.
- 81) H.C. Brown und M.W. Rathke, J. Am. Chem. Soc. 89, 2737 (1967).
- 82) M.E.D. Hillman, J. Am. Chem. Soc. 84, 4715 (1962).
- 83) M.F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 83, 367 (1961).

- 84) D. Seyferth und S.O. Grim, J. Am. Chem. Soc. 83, 1613 (1961).
- 85) D.R. Mathiason und N.E. Miller, Inorg. Chem. 7, 709 (1968).
- 86) J.C. McMullen und N.E. Miller, Inorg. Chem. 9, 2291 (1970).
- 87) H. Schmidbaur, G. Müller und G. Blaschke, Chem. Ber. 113, 1480 (1980).
- 88) E.J. Corey und M. Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc. 87, 1353 (1965).
- 89) R. Köster, D. Simic und M.A. Grassberger, Liebigs Ann. Chem. 739, 211 (1970).
- 90) J.J. Tufariello und L.T.C. Lee, J. Am. Chem. Soc. 88, 4757 (1966).
- 91) J.J. Tufariello, P. Wojtkowski und L.T.C. Lee, Chem. Comm. 1967, 505.
- 92) J.J. Tufariello, L.T.C. Lee und P. Wojtkowski, J. Am. Chem. Soc. 89, 6804 (1967).
- 93) W.K. Musker und R.R. Stevens, Tetrahedron Lett. 1967, 995.
- 94) G. Günther, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1982.
- 95) K. Jödden, Methoden der organischen Chemie, (Houben-Weyl), Bd. 12/E1, S. 491, Thieme, Stuttgart 1982.

- 96) K. Sasse, Methoden der organischen Chemie, (Houben-Weyl), Bd. 12/1, S. 79, Thieme, Stuttgart 1963.
- 97) U. Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959).
- 98) S. Trippett, Quart. Reviews, 17, 406 (1963).
- 99) H.J. Bestmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 100) U.H.M. Fagerlund und D.R. Idler, J. Am. Chem. Soc. 79, 6473 (1957).
- 101) K. Sasse, Methoden der organischen Chemie, (Houben-Weyl), Bd. 12/1, S. 112, Thieme, Stuttgart 1963.
- 102) H.J. Bestmann und R. Zimmermann, Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. 12/E1, S. 616, Thieme, Stuttgart 1982.
- 103) G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Justus Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958).
- 104) H.J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609 (1965).
- 105) H.J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, Chem. Ber. 109, 1694 (1976).
- 106) H.C. Brown und R.L. Sharp, J. Am. Chem. Soc. 90, 2915 (1968).
- 107) H.C. Brown, "Organic syntheses via boranes", J. Wiley and sons, 1975, S. 18.
- 108) H.C. Brown, A. Tsukamoto und D.B. Bigley, J. Am. Chem. Soc., 82, 4703 (1960).

- 109) M.A. Frisch, H.G. Heal, H. Mackle und I.O. Madden,
J. Chem. Soc. 1965, 899.
- 110) G. Hesse und A. Haag, Liebigs Ann. Chem. 751, 95 (1971).
- 111) L. Horner, A. Mentrup, Liebigs Ann. Chem. 646, 65 (1961).
- 112) G. Wittig und M. Schlosser, Tetrahedron Lett. 18,
1023 (1962).
- 113) C.F. Hauser, T.W. Brooks, M.L. Miles, M.A. Raymond und
G.B. Butter, J. Org. Chem. 28, 372 (1963).
- 114) T. Kauffmann, E. Rauch und J. Schulz, Chem. Ber. 106,
1612 (1973).
- 115) K.H. Koschatzky, Dissertation, Universität Erlangen-
Nürnberg, 1979.

Lebenslauf

Georg Günther

Geboren: 24.05.1957 in Adelsried/Augsburg

Eltern: Jürgen Günther, Pharmareferent
Editha Günther, geb. Hell

Volksschule: 1963 - 1967 Soldnerschule in Fürth

Gymnasium: 1967 - 1976 Heinrich-Schliemann-Gymnasium
in Fürth

Abitur: Juni 1976

Studienbeginn: Wintersemester 1976 an der Friedrich-
Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Diplomchemiker-
vorprüfung: Januar 1979

Diplomchemiker-
hauptprüfung: Juli 1981

Diplomarbeit: Oktober 1981 - September 1982 bei
Prof. Dr. H.-J. Bestmann

Dissertation: Oktober 1982 - Oktober 1984 bei
Prof. Dr. H.-J. Bestmann

**Druck: Copy Center 2000
Obere Karlstraße 30
8520 Erlangen**